ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
ALS ERGÄNZUNG ZU IHREN „VERHANDLUNGEN"
UNTER DER REDAKTION VON

KARL SCHEEL

SIEBENUNDZWANZIGSTER BAND

Mit 92 Textfiguren

(Ausgegeben August — September 1924)

FRIEDR. VIEWEG & SOHN AKT.-GES. BRAUNSCHWEIG UND JULIUS SPRINGER BERLIN

1924

Inhalt.

Zur Theorie der Radiometerkräfte.

Von **A. Einstein** in Berlin.

(Eingegangen am 21. Juli 1924.)

Auf Grund schematischer Annahmen über den Mechanismus der Molekülbewegung in Gasen werden die Kräfte annähernd berechnet, welche auf gegen die freie Weglänge λ kleine Körper sowie auf die Randzone gegen λ großer Körper im Wärmestrome wirken.

Die Theorie der durch Temperaturdifferenzen bewirkten Kraftwirkungen und Druckdifferenzen in Gasen ist von Knudsen für den Fall befriedigend geklärt worden, daß die freie Weglänge groß ist gegenüber den maßgebenden Gefäßdimensionen. Dagegen herrscht noch ziemliche Unklarheit über die Ursachen der Thermokräfte in den Fällen, wo die freie Weglänge von derselben Größenordnung oder kleiner als die maßgebenden Gefäßdimensionen sind. Ich will im folgenden eine mehr qualitative Betrachtung der hier obwaltenden Verhältnisse geben, das Quantitative nur der Größenordnung nach berücksichtigen. Wenn die hier gegebenen Betrachtungen auch recht elementarer Natur sind, so haben sie mir doch über Unklarkeiten weggeholfen, und ich darf wohl hoffen, daß manchem Leser mit dieser kurzen Darlegung gedient ist.

§ 1. Gegen die Weglänge kleiner Körper in einem Wärmestrom. Wir denken uns zunächst ein unendlich ausgedehntes Gas, in welchem längs der positiven x-Achse ein stationärer, homogener Wärmestrom vorhanden ist. Die Molekularbewegung denken wir uns weitgehend schematisiert, indem wir allen Molekeln dieselbe Geschwindigkeit u zuschreiben, abgesehen von kleinen Differenzen, die wir für eine schematische Berücksichtigung des Wärmeflusses brauchen. Ferner rechnen wir so, wie wenn die Moleküle nur längs der Koordinaten-Achsen flögen. Die Weglänge λ behandeln wir als eine konstante Länge. All diese Schematisierungen können uns nur unwesentliche Fälschungen der Zahlenkoeffizienten in den Formeln bringen, ohne die Auffassung der Wesenszusammenhänge zu stören.

Wir betrachten zunächst die Molekülbewegung durch ein zur x-Achse senkrechtes, gegen λ kleines Flächenelement von der Größe σ. Materielle Strömung soll nicht vorhanden sein. Es laufen daher in

beiden Richtungen pro Sekunde genau gleich viele Moleküle durch σ hindurch, und zwar

$$\frac{1}{6} n \sigma u \tag{1}$$

Moleküle, wobei n die Zahl der Moleküle pro Volumeinheit bezeichnet. Damit wir der Tatsache des Wärmeflusses gerecht werden, müssen wir annehmen, daß die Geschwindigkeit der Moleküle u_+ in der Richtung der positiven x-Achse etwas größer als u sei; das entsprechend definierte u_- muß entsprechend etwas kleiner als u sein. Der Wärmestrom σf durch das Flächenelement ist gegeben durch

$$\sigma f = \frac{1}{6} n \sigma u \left(\frac{m}{2} u_+^2 - \frac{m}{2} u_-^2\right). \tag{2}$$

Berücksichtigen wir den Zusammenhang

$$\frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} \varkappa T$$

sowie den Umstand, daß für die Molekülgeschwindigkeiten u_+ bzw. u_- Temperaturen an den Stellen maßgebend sind, in denen der letzte Zusammenstoß stattgefunden hat (λ = freie Weglänge), so ergibt sich an Stelle von (2)

$$f = -\frac{n}{2} \varkappa \lambda u \frac{\partial T}{\partial x}. \tag{2a}$$

Nun betrachten wir an Stelle des Flächenelementes einen kleinen Körper von der Flächenausdehnung σ. Die auf diesen in der x-Richtung auftreffenden Moleküle geben einen Impulsüberschuß K in Richtung der positiven X-Richtung

$$K = \frac{1}{6} n \sigma u (m u_+ - m u_-). \tag{3}$$

Vernachlässigt man den Umstand, daß beim Verlassen des Körpers durch die zusammenstoßenden Moleküle nochmals eine Impulswirkung auf den Körper entsteht, welche einen gewissen Bruchteil der eben berechneten ausmacht, so ist K auch die auf den Körper wirkende bewegende Kraft. Aus (2) und (3) ergibt sich mit Rücksicht darauf, daß u_+ und u_- von u nur wenig abweichen

$$K = \frac{\sigma f}{u} = -\frac{1}{2} p \frac{\lambda}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \sigma, \tag{3a}$$

wobei p den Gasdruck bedeutet. Bei dieser Formel wie in (2) bedeutet f natürlich nur den Teil des Wärmeflusses, der auf der translatorischen Bewegung der Moleküle beruht.

Diese Kraft K wird das Teilchen, wenn es frei ist, in Richtung der positiven x-Achse bewegen. Um die Geschwindigkeit v dieser Bewegung kennenzulernen, brauchen wir nur die Reibungskraft K' zu berechnen, welche durch das Gas auf das Teilchen ausgeübt wird, wenn es mit der Geschwindigkeit v durch das Gas bewegt wird. Diese Reibungskraft entsteht im wesentlichen dadurch, daß der Körper jedem ihn treffenden Molekül im Mittel den Impuls mv mitteilt. Durch Ausführung der entsprechenden elementaren Rechnung erhält man

$$K' = -\frac{4}{3} n \sigma u \,.\, m v. \tag{4}$$

Die Gleichsetzung von K und $-K'$ liefert

$$v = \frac{1}{4} \frac{f}{R T \eta} = -\frac{1}{8} u \frac{\lambda}{T} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{1}{4} \frac{f}{p}. \tag{5}$$

Diese Geschwindigkeiten, welche — solange die Teilchen gegen die freie Weglänge klein sind — von der Teilchengröße unabhängig sind, können recht erheblich werden. Bei $\lambda = 0{,}1$ cm und $\frac{\partial T}{\partial x} = 30$, $T = 300$ und H_2 als Gas erhält man etwa 1 m pro Sekunde, bei gewöhnlichem Druck und sonst gleichen Verhältnissen über 0,1 mm pro Sekunde.

Diese Kräfte werden z. B. bei der Abscheidung des Reifes und bei den elektrischen Heizapparaten zur Reinigung der Luft von Rauchteilchen eine entscheidende Rolle spielen.

§ 2. Kleines Loch in einer quer zum Wärmestrom stehenden dünnen Wand. Wir kommen nun zu einer Erscheinung, die das Gegenstück bildet zu der soeben betrachteten. Die Überlegung des § 1 beruhte nämlich hauptsächlich darauf, daß im Innern eines strömungsfreien Gases die Zahl der ein Flächenelement von beiden Seiten treffenden Moleküle gleich ist. Wir drücken dies so aus: die Bedingung der Strömungsgleichheit ist im Innern des wärmedurchströmten Gases erfüllt. Die berechnete, auf ein Teilchen ausgeübte Kraft ergab sich daraus, daß gleich viele Moleküle auf Vorder- und Rückseite des Teilchens verschieden großen Impuls mitbringen.

Dieser „Strömungsgleichheit" im Gasinnern steht nun eine „Druckgleichheit" mit Bezug auf die Wandungen des Gasraumes gegenüber. Es ist nämlich wohlbekannt und leicht zu zeigen, daß allenthalben auf die Wandungen des Gasraumes auch bei ungleichmäßiger Temperaturverteilung im Gase gleich große Druckkräfte pro

Flächeneinheit wirken müssen, wenn nur die betrachteten Wandteile genügend groß gegen die freie Weglänge, für sich genommen genügend gleichmäßig temperiert und durch Gasquerschnitte voneinander getrennt sind, welche in allen Abmessungen groß sind gegen die freie Weglänge. Dann sind eben die Begriffe und Gesetze der Hydrostatik der Kontinua anwendbar.

Es befinde sich in dem vorhin betrachteten Gase ein ebenes Blättchen, das senkrecht zum Wärmestrome, also parallel der yz-Ebene orientiert sei. Es sei groß gegenüber der freien Weglänge, und seine Ränder sollen Abstände von den übrigen Wandungen des Gasraumes haben, die groß sind gegenüber λ. Dann herrscht trotz Vorhandenseins des Wärmestromes Druckgleichheit.

Jedes Molekül, das von der Seite der negativen x auf die Platte stößt, möge die Geschwindigkeit u_n besitzen und mit der Geschwindigkeit u die Platte in der negativen x-Richtung wieder verlassen. ν_n solcher Stöße mögen pro Flächen- und Zeiteinheit stattfinden. u_p, u und ν_p seien die entsprechenden Größen für die andere Seite der Platte. Es ist hierbei vorausgesetzt, daß die Geschwindigkeiten der auf beiden Seiten der Platte diese nach dem Zusammenstoß verlassenden Moleküle einander gleich seien. Die Bedingung der Druckgleichheit ist dann

$$\frac{p}{m} = \nu_n (u + u_n) = \nu_p (u + u_p). \tag{6}$$

Ferner muß der Wärmestrom auf beiden Seiten der Platte gleich groß sein, was durch die Gleichung ausgedrückt wird

$$\frac{2f}{m} = \nu_n (u_n^2 - u^2) = \nu_p (u^2 - u_p^2). \tag{7}$$

Durch Division dieser beiden Gleichungen erhält man zunächst

$$\frac{2f}{p} = u_n - u = u - u_p. \tag{8}$$

Setzt man dies in (6) ein, so erhält man, indem man $\frac{\nu_n + \nu_p}{2}$ durch ν ersetzt und dieses durch $\frac{n u}{6}$:

$$\nu_p - \nu_n = \frac{1}{6} \frac{n f}{p}. \tag{9}$$

Befindet sich in der Platte eine gegen die freie Weglänge kleine Öffnung von der Fläche σ, so müssen offenbar $(\nu_p - \nu_n)\,\sigma$ Moleküle in der Richtung der abnehmenden x pro Zeiteinheit mehr hindurchtreten

als in der umgekehrten Richtung $\nu_p - \nu_n$ mißt, also die Intensität eines die Öffnung durchsetzenden (rücklaufenden) Molekülstromes, dessen scheinbare Strömungsgeschwindigkeit gegeben ist durch die Gleichung

$$\nu_p - \nu_n = - n v. \tag{10}$$

Aus (9) und (10) folgt

$$v = -\frac{1}{6}\frac{f}{p}, \tag{10a}$$

welche Gleichung das Gegenstück zu Gleichung (5) bildet.

§ 3. Ursache gewisser Radiometerkräfte in dichteren Gasen. Diese Ergebnisse gehören im wesentlichen noch in den Bereich der Gesetze des Knudsen-Gases, in dem die wirksamen Körperabmessungen klein sind gegen die freie Weglänge im Gase. Indessen bieten sie auch den Schlüssel für gewisse Radiometerererscheinungen in dichteren Gasen.

Es liege nämlich im Inneren des Gases senkrecht zu einem Wärmestrom ein Blättchen, dessen Abmessungen groß seien gegenüber der freien Weglänge λ. Ebenso seien die Abstände der Gefäßwände von den Rändern des Blättchens groß gegen λ. Genügend weit vom Rande des Blättchens wird dann am Blättchen Druckgleichgewicht herrschen, genügend weit außerhalb des Blättchens dagegen werden die in § 1 studierten Verhältnisse herrschen, welche bewirken, daß ein gegen λ kleiner Körper die Druckkraft $\frac{\sigma f}{u}$ erfährt.

Am Plattenrande wird ein allmählicher Übergang zwischen diesen beiden Zuständen des Gases stattfinden, dessen Breite von der Größenordnung λ ist. Es wird also auf die Längeneinheit des Plattenrandes eine Kraft von der Größenordnung

$$K = \frac{f\lambda}{u} = -\frac{1}{2} p \frac{\lambda^2}{T}\frac{\partial T}{\partial x} \tag{11}$$

wirken, solange die Abmessungen des Blättchens groß sind gegen die freie Weglänge.

Der Fall des einseitig erwärmten Blättchens ist insofern ähnlich, als auch hier eine Randzone von der angeführten Breite λ vorhanden sein wird, in welcher die Druckgleichheit auf beiden Blättchenseiten nicht erfüllt ist. In diesem Falle, der sich aber für eine quantitative Prüfung wenig eignet, finde ich für die auf die Längeneinheit des Randes wirkende Kraft den Ausdruck

$$K = -p\lambda \frac{\varDelta . T}{T}, \tag{11a}$$

welcher natürlich ebenfalls nur der Größenordnung nach Gültigkeit beansprucht.

Eine andere Ursache von Radiometerkräften liegt in der Gleitungsgeschwindigkeit, welche eine Wand dem Gase bei tangentialem Temperaturgefälle erteilt. Dies Phänomen, welches bereits Maxwell theoretisch erschlossen und Knudsen selbständig wiedergefunden hat, wird von den Herren Hettner und Czerni gegenwärtig bearbeitet.

Über die Wirkungsweise des Spitzenzählers.

Von **H. Geiger** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 17. Juli 1924.)

Nimmt man an, daß Spitzen, welche sich in der Zählkammer zur Registrierung von α- und β-Strahlen geeignet erweisen, mit einer Oberflächenschicht von hohem elektrischen Widerstand überzogen sind, so lassen sich die elektrischen Vorgänge in der Zählkammer leicht verständlich machen.

Durch den Eintritt einzelner α- und β-Teilchen in eine mit einer Spitze versehene Zählkammer werden unter geeigneten Bedingungen Stromstöße ausgelöst, die eine Zählung dieser Teilchen ermöglichen[1]). Die in der Zählkammer vor sich gehende Multiplikation des primären Effekts ist dabei sehr beträchtlich. Wenn wir beispielsweise in eine Zählkammer von 2 cm Durchmesser ein β-Teilchen eintreten lassen, so werden in ihr primär etwa 50 Ionen ($= 2 \cdot 10^{-8}$ elektrostat. Einh.) erzeugt, während der zur Auslösung kommende Stromstoß, je nach der Spannung am Zähler, von der Größenordnung 0,1 bis 1 elektrostat. Einh. ist, was eine 10^7- bis 10^8 fache Multiplikation des Primäreffekts bedeutet. Es kann daher kaum bezweifelt werden, daß durch das α- oder β-Teilchen eine selbständige Entladung ausgelöst wird, doch ist nicht ohne weiteres ersichtlich, warum die Entladung, nachdem sie einmal eingesetzt hat, so plötzlich wieder abreißt. In einer interessanten Untersuchung über die Wirkungsweise des Spitzenzählers hat nun kürzlich Herr Kutzner[2]) die folgende Vorstellung über die Vorgänge in der Kammer entwickelt:

Beim Anlegen der Spannung an die Zählkammer entstehen nach seiner Ansicht zunächst selbständige Entladungen. Diese verändern die der Spitze gegenüberliegende Kammerwand (die Endpatte) derartig, daß sich an ihr eine Schicht ausbildet, an der sich starke elektrische Ladungen halten können. Die Ladung verhindert nun weitere selbständige Entladungen. Wenn aber ein α- oder β-Teilchen diese Schicht durchdringt, dann wird durch die ionisierende Wirkung die Ladung an der Kammerwand beseitigt oder vermindert; es kann eine neue Spitzenentladung einsetzen, die aber durch Neubildung von Ladung an der Wand sofort wieder unterbrochen wird. Für diese Anschauung können manche Punkte als Stütze angeführt werden, es läßt sich aber andererseits, wie auch Herr Kutzner bereits bemerkt, nur unter Zuhilfenahme besonderer Hypothesen

---

1) H. Geiger, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 534, 1913.
2) W. Kutzner, ZS. f. Phys. **23**, 117, 1924.

die Tatsache verständlich machen, daß ein Zähler auch ohne Endplatte arbeiten kann. Auch müßte man erwarten, daß die Oberflächenbeschaffenheit und das Material, aus dem die Endplatte gefertigt ist, einen erheblichen Einfluß auf den Entladungsvorgang ausübt, was aber nicht der Fall ist.

Es sei demgegenüber eine andere Erklärung der Vorgänge im Zähler mitgeteilt, welche die Faktoren, die das Abreißen der Spitzenentladung bedingen, in die Spitze selbst verlegt. Die Erklärung fußt auf folgender Beobachtung: man verbinde die Zählerspitze mit einem Fadenelektrometer und leite das aus Spitze und Elektrometerfaden bestehende isolierte System durch einen hohen Widerstand zur Erde ab. Dieser Widerstand ist so groß zu wählen, daß die Dauer eines Ladungsstoßes klein ist im Vergleich zur Dauer des Ladungsabflusses durch diesen Widerstand. Läßt man nun Strahlen in den Zähler eintreten, so beobachtet man am Elektrometer bei konstanter Zählerspannung Ausschläge, die einigermaßen gleich groß sind. Schaltet man aber jetzt dem isolierten System eine Kapazität parallel, die das Vielfache der Elektrometerkapazität betragen möge, so werden die Ausschläge wesentlich kleiner. In der folgenden Tabelle sind für verschiedene Gasdrucke und Spannungen die Ausschläge eingetragen, die sich ergaben, wenn dem isolierten System (Kapazität 19 cm) noch weitere Kapazitäten zugeschaltet wurden. Die angegebenen Ausschläge sind Mittelwerte aus je etwa 30 Einzelbeobachtungen.

Elektrometerausschläge in Volt.

Elektrode	Gasdruck cm Hg	Spannung Volt	Kapazität des isolierten Systems				
			19	44	109	198	319
Feine Pt-Spitze	76	1650	5,5	2,9	1,5	0,75	0,55
	10	780	3,0	1,4	0,75	0,45	0,30
	10	830	13,2	8,6	3,9	2,0	1,4
Feiner Pt-Draht, am Ende zu Kügelchen verschmolzen	76	1590	2,8	1,7	0,65	0,35	0,20

Man ersieht aus der Tabelle, daß bei unveränderter Spannung an der Zählkammer wenigstens in grober Annäherung die Ausschlaggröße der Kapazität umgekehrt proportional ist, d. h. also, daß bei jeder Spitzenentladung eine konstante Elektrizitätsmenge überfließt. Es ist durch diesen Versuch jedenfalls gezeigt, daß die durch den Stromstoß bedingte Spannungszunahme des isolierten Systems nicht der Grund für das Abreißen der Entladung sein kann. Denn in diesem Falle müßte ja die Ausschlagsgröße von der Kapazität unabhängig sein. Es deutet vielmehr der Umstand, daß die Spitzen im allgemeinen erst nach einer gewissen

Vorbehandlung (Ausglühen) für Zählungen brauchbar werden, darauf hin, daß andere Faktoren die ausschlaggebende Rolle spielen. Allerdings ist weder die Form der Spitze noch die Güte ihrer Politur von merklichem Einfluß: ein Draht, der mit der Scheere abgeschnitten ist, kann für Zählungen ebenso gut brauchbar sein, wie eine noch so schön gearbeitete Spitze oder ein feines Kügelchen[1]). Es scheint vielmehr, daß die Vorgänge in der Zählkammer durch die Oberflächenbeschaffenheit der Spitze bedingt sind, die durch Glühen oder sonstige geeignete Behandlung erzielt wird. Daß die Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden, vor allem der Spitzen, beim Funkenübergang eine bedeutende Rolle spielt, geht aus zahlreichen Versuchen über die Funkenverzögerung hervor[2]).

Wir nehmen an, daß durch die Vorbehandlung die Spitze mit einer feinen Oberflächenhaut von hohem elektrischen Widerstand überzogen werde, lassen es aber vorläufig dahingestellt, woraus diese Haut besteht. Wir können uns den Vorgang bei Eintritt eines α- oder β-Teilchens dann in folgender Weise vorstellen. Sobald die von dem Teilchen primär erzeugten Ionen unter der Wirkung des elektrischen Feldes einen selbstständigen Strom eingeleitet haben, lädt sich die Oberflächenhaut viel rascher auf als die Spitze, da der Übergangswiderstand den Ladungsausgleich verzögert. Die Potentialdifferenz zwischen der Oberfläche der Spitze und der Endplatte fällt daher mit dem Einsetzen der Entladung sehr rasch ab, so daß der Strom schon kurz nach seinem Einsetzen wieder abreißt. Das Strahlenteilchen ruft also durch seine stromauslösende Wirkung eine Herabsetzung des vorhandenen elektrischen Feldes hervor, während es nach Kutzner gerade umgekehrt erst das Feld schafft, das den Stromdurchgang ermöglicht.

Die bei einem Stromstoß durch das Gas fließende Elektrizitätsmenge ist im wesentlichen durch die Kapazität der Oberflächenhaut bestimmt. Die Größe der Kapazität, welche im äußeren Stromkreis der Spitze zugeschaltet wird, kann nach der entwickelten Vorstellung keinen erheblichen Einfluß auf den Stromstoß ausüben.

Je mehr die Spannung am Zähler die Minimalspannung überschreitet, bei der gerade noch Strahlen registriert werden, desto größer werden die übergehenden Elektrizitätsmengen, sie bleiben aber immer noch unabhängig von der der Spitze zugeschalteten Kapazität. Erst von einem Spannungs-

---

[1]) Vgl. hierzu A. F. Kovarik, Phys. Rev. **6**, 426, 1915.

[2]) E. Warburg, Ann. d. Phys. **18**, 128, 1905. P. Pringsheim, ebenda **24**, 145, 1907. N. Campbell, Phil. Mag. **38**, 214, 1919. Weitere Literatur bei W. Hiller und E. Regener, ZS. f. Phys. **28**, 129, 1924.

wert an, der bei guten Spitzen und bei Atmosphärendruck 500 bis 800 Volt über der Minimalspannung (meist etwa 1400 Volt) liegt, setzen auch ohne Strahlen stoßweise Entladungen ein, die bald von selbst oder bei Zuschalten einer Kapazität in eine mehr oder weniger kontinuierliche Dauerentladung übergehen. Diese Beobachtungen sind mit der hier entwickelten Vorstellung gut vereinbar.

Verbindet man die Spitze durch ein empfindliches Galvanometer mit der Erde, so mißt man bei der Dauerentladung eine Stromstärke von der Größenordnung $5 \cdot 10^{-7}$ Amp., die bei weiterer Steigerung der Spannung nur langsam anwächst. Der erste Stromeinsatz dagegen erfolgt ziemlich plötzlich. Die geringe Abhängigkeit des Stromes von der Spannung berechtigt zu folgender Überschlagsrechnung: Liegt die Zählerspannung nur etwa 50 bis 100 Volt über der Minimalspannung, so geht pro Teilchen im Mittel eine Elektrizitätsmenge von etwa 0,2 elektrostat. Einh. über. Der Dauerstrom, dessen Stärke wahrscheinlich von ungefähr derselben Größe ist wie die Stromstärke bei einer Einzelentladung[1]), ist von der Größenordnung $5 \cdot 10^{-7}$ Amp. $= 1{,}5 \cdot 10^{3}$ elektrostat. Einh. Die Dauer einer Einzelentladung beträgt also $0{,}2/1{,}5 \cdot 10^{3}$ oder etwa 10^{-4} Sekunden. Man kann jedenfalls damit rechnen, daß Teilchen, die einander in einem Intervall von $^{1}/_{1000}$ Sekunde folgen, noch getrennt registriert werden können.

Auch bei tiefen Drucken ist die pro Teilchen übergehende Ladungsmenge von der Kapazität des isolierten Systems unabhängig. Doch kann man bei tiefen Drucken vereinzelt Entladungsbedingungen finden, bei denen diese Unabhängigkeit nicht mehr besteht, und das Abreißen der Entladung durch die Aufladung des isolierten Systems, d. h. durch die Abnahme der Spannungdifferenz zwischen isoliertem System und Endplatte, herbeigeführt wird.

Hierin scheint mir der grundsätzliche Unterschied zwischen dem Spitzenzähler und dem älteren Zählverfahren[2]) zu liegen. Im ersten Falle ist eine kleine Oberfläche der zentralen Elektrode und eine besondere Beschaffenheit ihrer Oberfläche Grundbedingung. Zählungen sind dann innerhalb eines großen Bereichs von Druck und Spannung möglich. Im zweiten Falle verhindert die Größe der zentralen Elektrode die Herstellung einer gleichmäßig wirksamen Oberflächenschicht. Wenn der Strom einmal eingesetzt hat, reißt er nicht, oder nur schwer wieder ab. Zählungen

---

[1]) Vgl. hierzu E. Warburg, Ann. d. Phys. **66**, 652, 1898.

[2]) E. Rutherford und H. Geiger, Proc. Roy. Soc. (A) **81**, 141, 1908.

sind nur möglich bei geringen Drucken und bei genauer Einregulierung der Spannung auf einen gerade unterhalb der Entladungsspannung liegenden Wert. Im ersten Falle wird also mit der selbständigen, im zweiten Falle mit der unselbständigen Entladung gearbeitet.

Welche besondere Art der Oberfläche die Wirksamkeit einer Spitze bedingt, läßt sich schwer sagen. Daß es eine Oxydschicht ist, scheint mit Rücksicht auf die Erfahrungen mit Platinspitzen, die besonders gut arbeiten, wenig wahrscheinlich. Es ist eher anzunehmen, daß der Grad der Gasbeladung der Oberfläche die Güte einer Spitze bedingt. Hierfür sprechen viele Erfahrungen, die auf lichtelektrischem Gebiet gemacht worden sind, vor allem aber auch die interessanten Untersuchungen von Janitzky[1]), der zeigte, daß in einem Röntgenrohr an einer völlig entgasten Elektrode keine Entladung einsetzt.

Charlottenburg, Juli 1924.

---

[1]) A. Janitzky, ZS. f. Phys. **11**, 22, 1922.

Zur Theorie des Radiometers.

Von **G. Hettner** in Berlin.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juli 1924.)

Wenn längs der Berührungsfläche eines Gases und eines festen Körpers ein Temperaturgefälle besteht, gerät das Gas in Strömung von Stellen niederer zu Stellen höherer Temperatur. Diese „thermische Gleitung" ist von Maxwell und von Knudsen berechnet und von letzterem auch nachgewiesen worden. Es wird eine neue strenge Ableitung der Erscheinung gegeben und gezeigt, wie durch sie eine große Gruppe der Radiometerwirkungen ihre Erklärung findet.

Die Radiometerwirkungen in Gasen, deren freie Weglänge nicht groß gegen die Dimensionen des Radiometergefäßes ist, haben bisher keine genügende Deutung gefunden. Zwar ist vor einiger Zeit eine Theorie dieser Erscheinungen von Edith Einstein[1]) erschienen, für die sehr zu sprechen schien, daß sie die Druckabhängigkeit der Radiometerkraft in Übereinstimmung mit der Erfahrung lieferte[2]). Jedoch ist nach dieser Theorie der Radiometereffekt proportional dem Quadrat des Wärmestromes im Gase und damit auch dem Quadrat der Intensität der Bestrahlung. Hiermit sind die Beobachtungen im Widerspruch, vor allem ein kürzlich von Gerlach und Madelung[3]) angestellter Versuch, der beweist, daß die Radiometerkraft der Intensität der Bestrahlung in einem weiten Intensitätsbereich angenähert proportional ist. Ferner haben M. Czerny und ich einen Versuch ausgeführt, bei dem wir die absolute Größe der Radiometerkraft, sowie diejenigen Größen, von denen sie nach der E. Einsteinschen Theorie abhängt, wenigstens der Größenordnung nach bestimmen konnten. Wir werden demnächst darüber berichten; doch teile ich das Ergebnis mit Herrn Czernys freundlicher Erlaubnis schon hier mit. Unter den von uns gewählten Bedingungen erhielten wir einen Radiometerdruck, der etwa 10^4mal so groß war, wie der aus der E. Einsteinschen Theorie berechnete. Der von E. Einstein betrachtete Effekt, der ja zweifellos vorhanden ist, wird also durch eine andere bei den gebräuchlichen Strahlungsintensitäten wesentlich größere Kraftwirkung überdeckt.

Es scheint nun, daß wenigstens eine große Gruppe der Radiometererscheinungen durch eine im Gase stattfindende materielle Strömung be-

---

[1]) Ann. d. Phys. **69**, 241, 1922.
[2]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **16**, 345, 1923.
[3]) ZS. f. Phys. **21**, 254, 1924.

dingt ist. Schon Maxwell[1]) hat vermutet, daß die Tangentialdrucke, die an der Grenzfläche eines festen Körpers und eines Gases beim Vorhandensein von Temperaturdifferenzen auftreten können, zu Strömungen im Gase Veranlassung geben, die dann ihrerseits die Radiometerwirkungen hervorrufen. Die von Maxwell in diesem Zusammenhange betrachteten Tangentialdrucke sind den zweiten Ableitungen der Temperatur proportional. Sicherlich werden diese Tangentialdrucke bisweilen eine Rolle spielen, wesentlicher aber scheinen andere Tangentialdrucke, die den ersten Ableitungen der Temperatur proportional sind, weil sie im allgemeinen von höherer Größenordnung sind als jene, und schon im homogenen Wärmestrom auftreten. Auch diese Tangentialdrucke hat schon Maxwell[2]) berechnet, ohne sie jedoch in Beziehung zu den Radiometererscheinungen zu bringen. Diese Drucke treten stets dann auf, wenn an der Berührungsfläche eines Gases und eines festen Körpers ein Temperaturgefälle längs der Fläche besteht, und wirken in dem Sinne, daß das Gas längs der Oberfläche von Stellen niederer zu Stellen höherer Temperatur in Bewegung gerät, so daß also der materielle Strom dem Wärmestrom entgegengesetzt ist. Diese Erscheinung, die wir im folgenden thermische Gleitung nennen wollen, ist auch von Knudsen[3]), wohl zunächst unabhängig von Maxwell, berechnet und bei seinen bekannten Versuchen über Druckdifferenzen in ungleich temperierten Gasen beobachtet worden. Knudsen verband zwei Gefäße durch eine Röhre und erzeugte in der Längsrichtung dieser Röhre ein Temperaturgefälle. Bei einem Teil seiner Versuche war der Durchmesser der Röhre groß gegen die freie Weglänge der Gasmoleküle. Es entsteht dann an der Röhrenwandung eine Strömung im Sinne wachsender Temperatur, die eine Druckdifferenz zwischen den beiden Gefäßen hervorruft. Diese bewirkt eine entgegengesetzte Strömung in der Umgebung der Röhrenachse, so daß ein stationärer Zustand erreicht wird, bei dem im Mittel über den ganzen Querschnitt der Röhre ein Materientransport nicht stattfindet. Die entstehende Druckdifferenz wurde von Knudsen berechnet und beobachtet; auf die quantitative Übereinstimmung kommen wir noch zu sprechen.

Für das Zustandekommen und die Geschwindigkeit der thermischen Gleitung ist natürlich das Verhalten der Gasmoleküle beim Auftreffen auf die Oberfläche eines festen Körpers wesentlich. Da dieses Verhalten Maxwell noch nicht bekannt war, sind seine Rechnungen

---

[1]) Phil. Trans. **170**, I, 231, 1879.

[2]) l. c., S. 249.

[3]) Ann. d. Phys. **31**, 205 und 633, 1910; **33**, 1435, 1910.

unter sehr allgemein gehaltenen Voraussetzungen durchgeführt und lassen sich bei Berücksichtigung der jetzt bekannten Erfahrungstatsachen ganz wesentlich vereinfachen. Die Berechnungen von Knudsen andererseits sind nur angenähert, da er mit einer einheitlichen freien Weglänge rechnet und noch andere vereinfachende Voraussetzungen einführt; auch beziehen sie sich hinsichtlich der Strömungsgeschwindigkeit und des Druckgefälles nur auf den in seinen Versuchen verwirklichten Spezialfall. Aus diesen Gründen sei im folgenden zunächst eine neue strenge Berechnung des Effektes mitgeteilt. Sie folgt der von Maxwell in die Gastheorie eingeführten Methode, die auf der Entwicklung der Geschwindigkeitsverteilungsfunktion nach Potenzen und Produkten der Geschwindigkeitskomponenten beruht.

Es seien

$x_\lambda\ (\lambda = 1, 2, 3)$ die Koordinaten,

ξ_λ die Geschwindigkeitskomponenten der Gasmoleküle,

$u_\lambda = \bar{\xi}_\lambda$ die Komponenten der Strömungsgeschwindigkeit oder der Geschwindigkeit des Schwerpunktes eines Volumenelementes,

$\mathfrak{x}_\lambda = \xi_\lambda - u_\lambda$ die Geschwindigkeitskomponenten der Moleküle relativ zum Schwerpunkte des Volumenelementes,

R die absolute Gaskonstante,

M das Molekulargewicht des Gases,

T die absolute Temperatur,

ϱ die Dichte,

p der Druck,

η der Reibungskoeffizient,

$\varkappa$ das Wärmeleitvermögen.

Ferner bezeichne

$$f_0(\mathfrak{x}_1 \mathfrak{x}_2 \mathfrak{x}_3) = \left(\frac{h}{\pi}\right)^{3/2} e^{-h \sum_\lambda \mathfrak{x}_\lambda^2}$$

die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung, worin

$$h = \frac{M}{2\,R\,T}.$$

Die wirkliche Geschwindigkeitsverteilung weiche nur wenig von der Maxwellschen ab und werde dargestellt in der Form

$$\left.\begin{aligned} f(\mathfrak{x}_1 \mathfrak{x}_2 \mathfrak{x}_3) = f_0(\mathfrak{x}_1 \mathfrak{x}_2 \mathfrak{x}_3) \Big[1 + (2\,h)^{1/2} \sum_\lambda \alpha_\lambda \mathfrak{x}_\lambda + \frac{2\,h}{1\,.\,2} \sum_{\lambda,\mu} \alpha_{\lambda\mu} \mathfrak{x}_\lambda \mathfrak{x}_\mu \\ + \frac{(2\,h)^{3/2}}{1\,.\,2\,.\,3} \sum_{\lambda,\mu,\nu} \alpha_{\lambda\mu\nu} \mathfrak{x}_\lambda \mathfrak{x}_\mu \mathfrak{x}_\nu \Big]. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Dann sind die Koeffizienten α kleine Zahlen. Die Bedingungen

$$\int f d\tau = 1, \quad \overline{\mathfrak{x}_\lambda} = \int \mathfrak{x}_\lambda f d\tau = 0 \quad (d\tau = d\mathfrak{x}_1 d\mathfrak{x}_2 d\mathfrak{x}_3)$$

ergeben

$$\sum_\lambda \alpha_{\lambda\lambda} = 0, \qquad 2\alpha_\lambda + \sum_\mu \alpha_{\lambda\mu\mu} = 0, \qquad \lambda = 1, 2, 3. \tag{2}$$

Mit Rücksicht auf diese Relationen ergibt sich ferner

$$\left.\begin{aligned} \overline{\mathfrak{x}_\lambda \mathfrak{x}_\mu} &= \int \mathfrak{x}_\lambda \mathfrak{x}_\mu f d\tau = \frac{\alpha_{\lambda\mu}}{2h}, \\ \overline{\mathfrak{x}_\lambda^2 \mathfrak{x}_\mu} &= \int \mathfrak{x}_\lambda^2 \mathfrak{x}_\mu f d\tau = \frac{\alpha_{\lambda\lambda\mu}}{(2h)^{3/2}}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Andererseits ergibt die Gastheorie[1])

$$\overline{\mathfrak{x}_\lambda \mathfrak{x}_\mu} = -\frac{\eta}{\varrho}\left(\frac{\partial u_\mu}{\partial x_\lambda} - \frac{\partial u_\lambda}{\partial x_\mu}\right), \qquad \overline{\mathfrak{x}_\lambda^2 \mathfrak{x}_\mu} = -\frac{3}{2}\frac{R}{M}\frac{\eta}{\varrho}\frac{\partial T}{\partial x_\mu}. \tag{4}$$

Diese Werte gelten freilich in Strenge nur für ein einatomiges Gas, dessen Moleküle sich umgekehrt proportional der fünften Potenz der Entfernung abstoßen, und außerdem unter folgenden Bedingungen: 1. Die Strömungsgeschwindigkeit ändert sich auf einer Strecke von der Größenordnung der freien Weglänge nicht um Beträge, die mit der mittleren Molekulargeschwindigkeit vergleichbar sind. 2. Die ersten Ableitungen der Temperatur ändern sich auf einer Strecke von der Größenordnung der freien Weglänge relativ wenig. Durch Vergleich von (3) mit (4) ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} \alpha_{\lambda\mu} &= -2h\frac{\eta}{\varrho}\left(\frac{\partial u_\mu}{\partial x_\lambda} - \frac{\partial u_\lambda}{\partial x_\mu}\right), \\ \alpha_{\lambda\lambda\mu} &= -\frac{3}{2}(2h)^{3/2}\frac{R}{M}\frac{\eta}{\varrho}\frac{\partial T}{\partial x_\mu}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Fig. 1.

Diese Werte für die Koeffizienten α gelten ganz allgemein. Wir betrachten nun speziell eine Gasschicht an der ebenen Grenzfläche eines ruhenden festen Körpers (Fig. 1). Diese machen wir zur $x_2 x_3$-Ebene; die x_1-Achse gehe in das Gas hinein. Der Zustand des Gases sei hinsichtlich Temperatur und Strömung von x_3 unabhängig. Dagegen sei die Temperatur von x_2 abhängig. Dann werden die Gasmoleküle beim Auftreffen auf die Oberfläche des festen Körpers im allgemeinen tangentiellen Impuls in der Richtung der x_2-Achse abgeben. Dagegen wird

[1]) Vgl. z. B. L. Boltzmann, Gastheorie I, S. 168 und 177.

beim Verlassen der Oberfläche von den Molekülen kein tangentieller Impuls übertragen. Denn erfahrungsgemäß ist für ein Gasmolekül bei der Reflexion an einer Wand der Reflexionswinkel unabhängig vom Einfallswinkel. Die Geschwindigkeiten der reflektierten Moleküle verteilen sich also symmetrisch um die x_1-Achse, und die reflektierten Moleküle können also im Mittel keinen Impuls senkrecht zur x_1-Achse besitzen. Dies ergibt für die Oberfläche $x_1 = 0$ die Bedingung

$$\int_0^{+\infty} d\xi_1 \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi_2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi_3 \, \xi_1 \xi_2 f = 0$$

oder, da an der Oberfäche $u_1 = 0$ ist,

$$\int_0^{+\infty} d\mathfrak{x}_1 \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathfrak{x}_2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathfrak{x}_3 \, \mathfrak{x}_1 \mathfrak{x}_2 f + u_2 \int_0^{+\infty} d\mathfrak{x}_1 \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathfrak{x}_2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathfrak{x}_3 \, \mathfrak{x}_1 f = 0.$$

Die Ausführung der Integrationen ergibt mit Rücksicht auf die Beziehungen (2)

$$\frac{1}{2}\sqrt{2\pi}\,\frac{\alpha_{12}}{\sqrt{2h}} + \frac{1}{2}\,\frac{\alpha_{112}}{\sqrt{2h}} + u_2 + \frac{1}{2}\,\alpha_{11} u_2 = 0.$$

Vernachlässigt man hier das vierte Glied als klein von höherer Ordnung und setzt die Werte der α aus (5) ein, so folgt

$$-\frac{1}{2}\sqrt{2\pi}\sqrt{2h}\,\frac{\eta}{\varrho}\,\frac{\partial u_2}{\partial x_1} - \frac{3}{4}\,2h\,\frac{R}{M}\,\frac{\eta}{\varrho}\,\frac{\partial T}{\partial x_2} + u_2 = 0$$

oder

$$u_2 - \sqrt{\frac{\pi}{2}}\sqrt{\frac{M}{RT}}\,\frac{\eta}{\varrho}\,\frac{\partial u_2}{\partial x_1} = \frac{3}{4}\,\frac{\eta}{\varrho T}\,\frac{\partial T}{\partial x_2}.$$

Da diese Gleichung für $T = \text{const}$ in die gewöhnliche Grenzbedingung für äußere Reibung übergehen muß, ist der Koeffizient von $\frac{\partial u_2}{\partial x_1}$

$$\sqrt{\frac{\pi}{2}}\sqrt{\frac{M}{RT}}\,\frac{\eta}{\varrho} = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{\eta}{\sqrt{p\varrho}} = \gamma$$

der Gleitungskoeffizient des Gases, und die Grenzbedingung wird

$$u_2 - \gamma\,\frac{\partial u_2}{\partial x_1} = \frac{3}{4}\,\frac{\eta}{\varrho T}\,\frac{\partial T}{\partial x_2}. \tag{6}$$

Führt man statt η das Wärmeleitvermögen $\varkappa$ ein, das bei einem einatomigen Gase zu η in der Beziehung

$$\frac{\varkappa}{\eta} = \frac{15}{4}\,\frac{R}{M}$$

steht, so wird

$$u_2 - \gamma \frac{\partial u_2}{\partial x_1} = \frac{1}{5} \frac{\varkappa}{p} \frac{\partial T}{\partial x_2}. \tag{7}$$

Wenn alle das Gas begrenzenden festen Körper ruhen, so hat $\frac{\partial u_2}{\partial x_1}$ stets entgegengesetztes Zeichen wie u_2. Man erkennt also, daß in diesem Falle u_2 dasselbe Zeichen hat wie $\frac{\partial T}{\partial x_2}$, d. h. das Gas strömt von Stellen niederer zu Stellen höherer Temperatur.

Die Strömungsgeschwindigkeit ist z. B. für Luft von Zimmertemperatur bei einem Temperaturgefälle von 1° pro Zentimeter unter Vernachlässigung des Gliedes $\gamma \frac{\partial u_2}{\partial x_1}$

$$\frac{3}{4} \frac{\eta}{\varrho T} = \frac{392}{p},$$

also dem Druck umgekekrt proportional und gleich 1 cm/sec für

$$p = 392 \text{ Dyn/cm}^2 = 0{,}294 \text{ mm Hg}.$$

Unsere Ableitung vermittelt nicht ohne weiteres eine Anschauung von dem Zustandekommen des Effektes. Diese gewinnt man aber leicht mit Hilfe der Betrachtungen von Knudsen. Das Wesentliche ist natürlich, daß ein Oberfächenelement des festen Körpers von der Seite höherer Temperatur von schnelleren Molekülen getroffen wird als von der anderen Seite und daher eine Tangentialkraft in der Richtung abnehmender Temperatur erfährt. Die Reaktion hierauf ist eine vom festen Körper auf das Gas in Richtung wachsender Temperatur ausgeübte Tangentialkraft, die das Gas in dieser Richtung in Bewegung setzt.

Um unser Ergebnis mit dem von Knudsen quantitaviv vergleichen zu können, werde noch der vom Gas auf den festen Körper in Richtung der x_2-Achse ausgeübte Tangentialdruck $-p_{12}$ berechnet. Dieser rührt allein von den auftreffenden Molekülen her, also ist

$$-p_{12} = \int_0^{-\infty} d\xi_1 \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi_2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi_3 \, \xi_1 \xi_2 f.$$

Die Berechnung des Integrals liefert

$$-p_{12} = \frac{\eta}{2} \frac{\partial u_2}{\partial x_1} - \frac{3}{4} \frac{\eta}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{R}{M T}} \frac{\partial T}{\partial x_2} + \frac{\eta}{2\gamma} u_2 \tag{8}$$

oder mit Rücksicht auf (6)

$$-p_{12} = \eta \frac{\partial u_2}{\partial x_1} = -\frac{3}{2} \frac{\eta}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{R}{MT}} \frac{\partial T}{\partial x_2} + \frac{\eta}{\gamma} u_2. \qquad (9)$$

Knudsen berechnet diesen Tangentialdruck für den Fall, daß das Gas ruht, was natürlich keinen stationären Zustand bedeutet, und findet

$$-p_{12} = -\frac{3\pi\eta}{128 \,.\, 0{,}31} \frac{\partial \Omega}{\partial x_2},$$

worin Ω, die mittlere Molekulargeschwindigkeit,

$$\Omega = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

ist, also

$$-p_{12} = -0{,}19\,\eta \sqrt{\frac{R}{MT}} \frac{\partial T}{\partial x_2}.$$

Unsere Rechnung ergibt, wenn man in (8) $u_2 = 0$ und $\frac{\partial u_2}{\partial x_1} = 0$ setzt,

$$-p_{12} = -0{,}30\,\eta \sqrt{\frac{R}{MT}} \frac{\partial T}{\partial x_2}.$$

Die Knudsensche Näherungsrechnung liefert also für den Zahlenkoeffizienten nur knapp zwei Drittel des genauen Wertes. Seine Beobachtungen ergeben etwa das Doppelte des von ihm berechneten Wertes[1]), sind also mit dem genauen theoretischen Wert in weit besserer Übereinstimmung.

Fig. 2.

Wohl der einfachste Fall, wo die thermische Gleitung zu einer beobachtbaren Radiometerkraft führt, ist der folgende: In den Ebenen $x_1 = 0$ und $x_1 = a$ mögen zwei Platten I und II von gleicher Gestallt einander gegenüberstehen (Fig. 2). Auf der Platte I werde ein lineares Temperaturgefälle in der Richtung der x_2-Achse aufrechterhalten, während die Platte II so gut wärmeleitend sei, daß auf ihr ein merkliches Temperaturgefälle nicht entsteht. Wir setzen für den Raum zwischen den Platten

$$u_1 = 0, \qquad u_2 = u_0 + (u_a - u_0)\frac{x_1}{a}, \qquad u_3 = 0,$$

wo u_0 und u_a die Werte von u_2 für $x_1 = 0$ und $x_1 = a$ bedeuten. Dann sind die hydrodynamischen Gleichungen im Innern erfüllt, während

[1]) Ann. d. Phys. 33, 1446 u. f., 1910.

die Grenzbedingung (6) verlangt

$$u_0 - \gamma \frac{u_a - u_0}{a} = \frac{3}{4} \frac{\eta}{\varrho T} \frac{\partial T}{\partial x_2},$$

$$u_a + \gamma \frac{u_a - u_0}{a} = 0,$$

folglich

$$(u_a - u_0)\left(1 + \frac{2\gamma}{a}\right) = -\frac{3}{4} \frac{\eta}{\varrho T} \frac{\partial T}{\partial x_2}.$$

Wenn die Theorie anwendbar sein soll, muß a groß gegen die freie Weglänge sein. Da der Gleitungskoeffizient γ eine Strecke von der Größenordnung der freien Weglänge ist, ist $\frac{2\gamma}{a} \ll 1$. Die auf die Platte I in der Richtung der x_2-Achse wirkende Tangentialkraft pro Quadratzentimeter ist also

$$-p_{12} = \eta \frac{\partial u_2}{\partial x_1} = \frac{\eta}{a}(a_a - u_0) = -\frac{3}{4} \frac{\eta^2}{a \varrho T} \frac{\partial T}{\partial x_2}. \quad (10)$$

Die auf die Platte II wirkende Kraft ist natürlich dieselbe, aber entgegengesetzt gerichtet.

Mit der Ausführung eines derartigen quantitativen Versuches sind Czerny und ich augenblicklich beschäftigt; wir hoffen demnächst darüber berichten zu können.

Die thermische Gleitung scheint nun aber auch den Schlüssel zum Verständnis einer großen Gruppe schon bekannter Radiometerwirkungen zu liefern.

Fig. 3.

Betrachten wir zunächst das von Rubens und Nichols[1]) ausgebildete Zweiplattenradiometer. Bei diesem stehen sich zwei Platten einander gegenüber, von denen die eine gleichmäßig bestrahlt wird. Es erfolgt dann eine Abstoßung der Platten. Diese Erscheinung läßt folgende Deutung zu: Auf einer dünnen Platte entsteht stets, auch bei gleichmäßiger Bestrahlung, ein Temperaturgefälle von der Mitte zum Rande. Es wird also eine Strömung längs der Oberfläche der bestrahlten Platte I vom Rande zur Mitte entstehen und infolgedessen eine Strömung von der Mitte zum Rande in der Nähe der Platte II (Fig. 3). Eine

[1]) Wied. Ann. **60**, 401, 1897; Astrophys. Journ. **13**, 104, 1901.

solche Strömung ruft infolge der inneren Gasreibung zwischen den Platten ein Druckgefälle von der Mitte zum Rande hervor. Der Druck ist also zwischen den Platten durchschnittlich größer als im übrigen Gasraum, so daß die Platten sich abstoßen. Die Rechnung, die hier nicht durchgeführt werde, zeigt, daß die Radiometerkraft hier im Verhältnis Plattendurchmesser zu Plattenabstand größer ist als in dem vorhin betrachteten Falle. Tatsächlich ist das Zweiplattenradiometer die bisher bekannte empfindlichste Anordnung und wurde deshalb von Rubens und Nichols als Meßinstrument verwendet.

Macht die Platte II das Temperaturgefälle der Platte I ganz oder zum Teil mit, sei es infolge der Wärmeleitung durch das Gas, sei es infolge Bestrahlung, so entsteht eine Strömung, wie sie Fig. 4 zeigt. Die Rechnung ergibt, daß die Radiometerkräfte, die durch Bestrahlung einer der Platten hervorgerufen werden, sich bei gleichzeitiger Bestrahlung beider Platten einfach addieren.

I II
Bestrahlung Bestrahlung
Kraft Kraft

Fig. 4.

Auch beim gewöhnlichen Einplattenradiometer tritt am Rande des Flügels infolge des dort bestehenden Temperaturgefälles eine Strömung auf. Da jedoch die Dicke des Flügels nicht als groß gegen die freie Weglänge angesehen werden kann, sind hier besondere Betrachtungen nötig. Wir gehen aber hierauf nicht ein, da dieses Problem in einer demnächst erscheinenden Arbeit von A. Einstein behandelt wird.

Im allgemeinen ist natürlich der Strömungs- und Wärmeleitungsvorgang in einem Radiometer zu kompliziert, als daß man ihn genau berechnen und daraus die Radiometerkraft nach Richtung und Größe ableiten könnte. Es läßt sich jedoch ein Gesichtspunkt angeben, der, wie es scheint, die Wirkungsweise zahlreicher Konstruktionen von Radiometern und Lichtmühlen wenigstens qualitativ verstehen läßt. Wenn das bewegliche System Spitzen oder Kanten besitzt, so zeigt es im allgemeinen die Tendenz, sich so zu bewegen, daß die Spitzen oder Kanten in der Bewegungsrichtung vorn liegen. Das geht aus den zahlreichen Versuchen von Crookes hervor; auch befindet sich z. B. hier im Institut eine Lichtmühle, deren drehbares System aus zwei Halbzylindern aus blankem Blech besteht, die in der aus Fig. 5 ersichtlichen Weise angeordnet sind. Sie dreht sich im Sinne der Pfeile. Nun sind Spitzen

und Kanten wegen ihrer guten Wärmeabgabe im allgemeinen kühler als die übrigen bestrahlten Teile, d. h. es besteht ein Temperaturgefälle nach der Spitze oder Kante hin, und infolgedessen eine Strömung im Gase in der entgegengesetzten Richtung (Fig. 6). Der Reibungswiderstand, den diese Strömung im Gase erfährt, erzeugt eine Kraft in Richtung der Spitze. Die Kraft kommt also auf ähnliche Weise zustande, wie bei dem oben betrachteten, durch Fig. 2 dargestellten Vorgang. Auch dort wirkt

Fig. 5.

Kraft
Strömung
Strömung

Fig. 6.

auf die Platte I eine vom warmen zum kalten Rande gerichtete, der Strömung im Gase entgegengesetzte Kraft. Die Rolle der Platte II wird hier im allgemeinen von den Gefäßwänden übernommen.

Zum Schluß möge noch die Abhängigkeit der Radiometerkraft vom Druck betrachtet werden. Bei großem Druck, wo die obigen Berechnungen gelten, ergibt sich Proportionalität mit $\frac{1}{p}$. Dies gilt zunächst bei konstant gehaltener Temperaturverteilung; da aber bei großem Druck die Wärmeleitfähigkeit des Gases vom Druck unabhängig ist, auch bei konstanter Bestrahlung. Bei hinreichend kleinem Druck dagegen, wenn die freie Weglänge groß gegen die Gefäßdimensionen ist, muß die Radiometerkraft proportional der Zahl der Moleküle, also proportional p sein. Setzt man also die Radiometerkraft

$$K = \frac{a}{p} \text{ für große } p,$$

$$K = bp \text{ für kleine } p,$$

so kann man sie sowohl für große, wie für kleine p in der Form

$$\frac{1}{K} = \frac{p}{a} + \frac{1}{bp}$$

darstellen. Wenn man nun die Annahme macht, daß diese Formel auch noch für mittlere Drucke in hinreichender Näherung gilt, so ist damit

die von Westphal[1]) gefundene Symmetrie der Radiometerfunktion in logarithmischer Darstellung gegeben. Denn setzt man

$$\sqrt{\frac{a}{b}} = p_0, \qquad \ln\frac{p}{p_0} = x,$$

so wird

$$K = \frac{\sqrt{a\,b}}{e^x + e^{-x}},$$

also symmetrisch in bezug auf das Maximum bei $x = 0$ oder $p = p_0$[2]).

Berlin, Phys. Institut der Universität, im Juli 1924.

---

[1]) ZS. f. Phys. **1**, 92 und 431, 1920; **4**, 221, 1921.

[2]) Da nach der Theorie von E. Einstein (l. c.) die Radiometerkraft für große p ebenfalls proportional $\frac{1}{p}$ ist, ergab sich auch aus dieser Theorie die Symmetrie der Radiometerfunktion (vgl. Hettner, l. c.).

Die Rotverschiebungen der Fraunhoferschen Linien.

Von **W. H. Julius** in Utrecht.

(Eingegangen am 11. Juli 1924.)

Die von St. John hervorgehobene Deutung der Rand-Zentrumsverschiebungen als Folgen differentieller Streuung ist unhaltbar. Gegen die Erklärung jener Verschiebungen aus anomaler Refraktion sind wesentliche Bedenken bisher nicht vorgebracht worden. Falls letztere Erklärung richtig ist, müssen auch die Rotverschiebungen im Zentrumsspektrum zum großen Teil auf anomale Refraktion zurückzuführen sein. Mit Rücksicht auf diese Tatsachen ist die Existenz der Einsteinschen Gravitationsverschiebung mindestens sehr zweifelhaft.

In einer erneuten Diskussion des Beobachtungsmaterials über Rotverschiebungen im Sonnenspektrum hat vor einigen Monaten Ch. E. St. John[1]) als Ursachen dieses Phänomens in Betracht gezogen: Druck, anomale Dispersion, Bewegung in der Gesichtslinie, Gravitationseinfluß und differentielle Streuung. Den vier bekannten, mehrmals hervorgehobenen möglichen Verschiebungsursachen glaubt er also eine fünfte: differentielle Streuung, hinzufügen zu müssen.

Dazu ist zu bemerken, daß die letztgenannte Wirkung — wenn sie überhaupt einen merklichen Einfluß auf die Lage der Linien hat — nicht eine gleichberechtigte Stelle neben den andern vier einnimmt, weil sie in der zweitgenannten schon mit einbegriffen ist und in dieser Beziehung vor mehreren Jahren bereits diskutiert wurde.

In einer Arbeit „über die Deutung spektroheliographischer Resultate und der Linienverschiebungen, und über anomale Streuung des Lichtes“ [2]) habe ich nämlich die Folgen der anomalen Dispersion ausdrücklich unterschieden in solche, die auf unregelmäßiger Brechung und solche, die auf anomaler molekularer Streuung oder Diffusion beruhen. Die beiden Wirkungen zusammen bestimmen, nach der Dispersionstheorie, im wesentlichen die Breite der Fraunhoferschen Linien; von dem (lokal verschiedenen) Grade der optischen Inhomogenität des Mediums hängt es ab, in welchem Verhältnis die zwei Wirkungen zueinander stehen. Als eine mögliche Ursache der Rotverschiebung kommt nun in Betracht: die Asymmetrie der Dispersionslinien, welche daraus ent-

---

[1]) Chr. E. St. John, ZS. f. Phys. **21**, 159, 1924.
[2]) W. H. Julius, Astrophys. Journ. **31**, 423—429, 1910.

steht, daß in gleichen Entfernungen zu beiden Seiten einer wahren Absorptionslinie die brechende Kraft $\pm (n - 1)$ im allgemeinen verschieden ist, und zwar meistens größer auf der roten als auf der violetten Seite des Linienkerns. Anfänglich habe ich gemeint, eine solche Asymmetrie würde nicht bloß durch die anomale Refraktion in unregelmäßigen Gradienten, sondern ebenfalls durch die anomale Diffusion entstehen [1]). Der gesamte Effekt muß am Rande der Sonnenscheibe größer als in der Mitte sein, was sich als Rand—Zentrum-Verschiebungen kundgibt. Der Anteil daran, den ich der Diffusion zuschrieb, ist also genau die jetzt von St. John als neues Erklärungsprinzip vorgeschlagene „differentielle Streuung".

Nun hat sich inzwischen bei näherer Betrachtung herausgestellt, daß anomale molekulare Streuung zwar zur Verbreiterung, aber nicht zur allgemeinen Asymmetrie der Dispersionslinien, also zur Rotverschiebung, beiträgt. Das hängt damit zusammen, daß in dem bekannten Rayleighschen Ausdruck für den Zerstreuungskoeffizienten der Faktor $(n - 1)^2$ nicht das Quadrat der absoluten brechenden Kraft des Gasgemisches, sondern das Qnadrat einer gewissen relativen, brechenden Kraft darstellt. Diese Frage wurde in einer Abhandlung, von der St. John offenbar noch nicht Kenntnis hatte, von Dr. Minnaert und mir bereits ziemlich ausführlich erörtert [2]), so daß hier nicht näher darauf eingegangen zu werden braucht.

Zu einer Erklärung der Rand—Zentrum-Verschiebungen kann uns also differentielle Streuung nicht verhelfen. Druck, Bewegung in der Gesichtslinie (selektive Abstoßung der Sonnengase durch die Erde!), Gravitationspotential sind als Ursachen des systematischen Randeffekts ebenfalls ausgeschaltet. Neuerdings hat Compton [3]) aus seiner Quantentheorie der Streuung durch freie Elektronen eine Erklärung des Randeffektes hergeleitet. Gegen diese wurden aber von Milne [4]) auf Grund einer Arbeit von Pauli [5]) gewichtige Bedenken vorgebracht, denen man wohl beipflichten muß.

Es bleiben somit die Rand—Zentrum-Verschiebungen, obwohl sie von derselben Größenordnung wie die allgemeinen Rotverschiebungen

---

[1]) l. c., S. 426.

[2]) W. H. Julius und M. Minnaert, Proc. Amsterdam **26**, 329—348, 1923. Man sehe besonders S. 336. — Die ganz kleine scheinbare Anziehung benachbarter, reiner Diffusionslinien kann hier außer Betracht bleiben.

[3]) Phil. Mag. Nov. 1923.

[4]) Proc. Phys. Soc. London **36**, 100, Febr. 1924.

[5]) ZS. f. Phys. **18**, 272, Okt. 1923.

im Spektrum der Sonnenmitte sind, ein durchaus unverstandenes Phänomen — wenn man die Erwägung, daß vielleicht doch anomale Refraktion bei der Bildung Fraunhoferscher Linien eine vorwiegende Rolle spielt, von vornherein ablehnt.

Dies hat nun St. John mit den folgenden Worten getan[1]):

„Anomale Refraktion erfordert starke Dichtegradienten. In einer Atmosphäre, Tausende von Kilometern hoch, in welcher der Druck in der photosphärischen Schicht nur ein kleiner Bruchteil einer Atmosphäre ist, sind günstige Bedingungen für die notwendigen starken Dichtegradienten nicht vorhanden."

Glücklicherweise ist die logische Kraft dieser Behauptung nur eine scheinbare. Man muß sich nämlich die folgenden Umstände vergegenwärtigen.

1. Die Dichtegradienten, mit denen sich die Dispersionstheorie Fraunhoferscher Linien befaßt, sind Gradienten optischer Dichte, welche sogar bei konstanter mechanischer Dichte bestehen können. Verschiedenheiten in der brechenden Kraft eines gasigen Mediums treten im allgemeinen da auf, wo der Quantenzustand, in dem sich die Bestandteile des Gasgemisches befinden, von Stelle zu Stelle variiert (wie z. B. in einer Geisslerschen Röhre). Nach den Vorstellungen, die man sich zurzeit von dem Einfluß der Bestrahlung auf den Zustand verdünnter Gase macht, ist die Möglichkeit des Vorkommens solcher Verschiedenheiten in der Sonne gar nicht ausgeschlossen.

2. Der Ausdruck „starke Dichtegradienten" würde im obigen wirkliche Bedeutung nur dann haben, wenn man die mittlere Größe der erforderlichen Gradienten schätzte und zeigen könnte, daß ein unmöglich hoher Wert herauskommt. Ein solcher Schluß ist aber in überzeugender Weise jetzt nicht zu ziehen, weil man die optischen Eigenschaften der Gase unter Sonnenbedingungen nicht genügend kennt. Experimentell wurde gezeigt[2]), daß im Natriumdampf ein Dichtegradient, der einem Druckgradienten von etwa 0,000 12 Atm./cm entspricht, gewissen Lichtstrahlen eine Krümmung von 3 m Radius gibt. Gradienten von 0,000 12 Atm./km würden also genügen, um Strahlkrümmungen mit Radien von 300 km hervorzubringen. Wiederholte unregelmäßige Krümmungen von dieser mittleren Größe dürften nun wohl genügen, um tiefen Gasschichten in Sonnenentfernung den Anschein eines trüben Mediums zu verleihen. Es wäre aber ebenso voreilig, wenn man diese

[1]) St. John, ZS. f. Phys. **21**, 160, 1924.

[2]) Julius, Astrophys. Journ. **25**, 107—109, 1907.

Betrachtung gleich für die Sonne als gültig erklären wollte, wie es unerlaubt ist, das Bestehen ausreichender Dichtegradienten in der Sonne von vornherein zu leugnen. Man soll einstweilen die Möglichkeit merklicher solarer Refraktionserscheinungen in Erwägung behalten.

3. Um so mehr ist das geboten, weil gewisse Phänomene darauf hinweisen, daß der Ursprung der Fraunhoferschen Linien nicht bloß in einer dünnen „umkehrenden Schicht" und in der Chromosphäre zu suchen ist, sondern daß viel mächtigere Gasschichten zu ihrer Bildung beitragen. Die Materie unterhalb des photosphärischen Niveaus braucht nämlich keineswegs in einem mit der Tiefe schnell zunehmenden Maße die Eigenschaft zu besitzen, Licht mit kontinuierlichem Spektrum zu emittieren. Wenn dort bis in einer Tiefe von mehreren tausend Kilometern bloß dünnes, durchsichtiges Gas, aber mit unregelmäßigen Gradienten optischer Dichte vorhanden wäre, auch dann würden fast alle Teile dieser ganzen Masse weißes Licht auszustrahlen scheinen, während doch die eigentliche Quelle jenes Lichtes, der glühende Sonnenkern, sich in viel größerer Tiefe befände.

Eine solche Auffassung von dem Bau des Sonnenkörpers wurde von mir im Jahre 1913 bereits als möglich hingestellt[1]). Falls sie ausgebildet und durchgeführt werden kann, würde das oben genannte Bedenken St. Johns auch deshalb an Gewicht verlieren, weil man dann die notwendigen Dichtegradienten als zum großen Teil unter der scheinbaren Sonnenoberfläche befindlich anzunehmen hätte.

Nun hat vor kurzem ein eigentümliches Phänomen die Aufmerksamkeit auf sich gezogen, das als ein neuer Grund für die Annahme eines großen Transmissionsvermögens der äußeren Photosphärenschichten gelten darf.

Es zeigte sich nämlich bei genauer Betrachtung mehrerer H_α-Spektroheliogramme, die bis an den Rand der Scheibe genügendes Detail aufweisen, ein sehr merkliches Defizit an perspektivischer Verkürzung[2]). Diese Aussage bezieht sich hauptsächlich auf die feinere, über die ganze Sonnenscheibe ziemlich gleichmäßig verbreitete flockige Struktur; ausgedehnte Flockensysteme hingegen, wie sie besonders in der Umgebung von Sonnenflecken auftreten, ändern zufolge der Rotation der Sonne im großen ganzen ihre scheinbare Gestalt derart, wie es nach den Regeln der Perspektive große, auf einer Kugeloberfläche ausgebreitete Gebilde tun sollten. Die einzelnen Teile solcher Systeme

[1]) Astrophys. Journ. **38**, 129, 1913.
[2]) Versl. Akad. Amsterdam, Sitzung 31. Mai 1924.

aber, und besonders die in den ruhigeren Regionen der Sonne überall vorhandenen kleinen Wasserstoffflocken, erscheinen gegen den Rand hin so wenig perspektivisch verkürzt, daß man eine Randpartie von einer zentralen Partie an dem Typus der Struktur bisweilen kaum unterscheiden kann. In einem Bilde des Mondes oder eines irdischen, von oben gesehenen Wolkenmeeres wäre der entsprechende Unterschied ganz augenfällig.

Ein einfaches, in der oben zitierten Arbeit beschriebenes Modell, das eine durch bloße Strahlenbrechung leuchtende Kugelschale demonstriert, zeigt ebenfalls das sonst rätselhafte Defizit an perspektivischer Verkürzung. — Photographische Belege und zahlenmäßige Angaben über den Grad der Verkürzung sind der Abhandlung beigefügt.

Aus dem Verkürzungsdefekt im Spektroheliogramm muß man also schließen, daß die Flocken nicht auf eine sehr dünne Schicht (von etwa tausend Kilometer Dicke oder weniger) beschränkt sind; aus der Tatsache, daß weder die hellen noch die dunklen Flocken einander teilweise zu überdecken scheinen, wenn sich unser Blick dem Rande nähert, folgt, daß sie auch nicht als dickere, selbstleuchtende oder absorbierende „Wolken“ betrachtet werden können; der Umstand, daß bis an den Rand der Scheibe starke Lichtkontraste und feines Detail sichtbar sind, spricht für geringen Einfluß der molekularen Streuung. Alle diese Erwägungen zusammen machen es wahrscheinlich, daß die Lichtverteilung auf der Sonnenscheibe im wesentlichen auf unregelmäßiger Strahlenkrümmung in einem bis in großer Tiefe durchscheinendem Medium beruht.

Unsere Hypothese, welche die Dunkelheit Fraunhoferscher Linien hauptsächlich auf anomale Dispersion zurückführt, steht mit obiger Auffassung in engstem Zusammenhang. In Widersprüche mit der Erfahrung ist meines Wissens diese Hypothese noch nicht geraten. St. John sagt zwar[1]: „Anomale Refraktion erfordert nach Julius, daß die Verschiebungen für starke Linien am geringsten sind, während sie tatsächlich für starke Linien am größten sind“; der erste Teil dieser Behauptung beruht jedoch sichtlich auf einem Mißverständnis. Ich habe im Gegenteil gezeigt[2], daß nach der Dispersionstheorie die Verschiebungen im allgemeinen mit der Intensität der Linien zuerst wachsen, dann aber wieder abnehmen müssen — ein eigentümliches Verhalten, welches, nachdem es auf Grund theoretischer Überlegungen

[1]) l. c., S. 161.

[2]) Archives néerlandaises (3a) 4, 59—62 und 164—166, 1917.

vorhergesagt worden war, in dem Adamsschen Beobachtungsmaterial über Rand—Zentrum-Verschiebungen eine unverkennbare Bestätigung fand. Gerade jene deutliche statistische Abhängigkeit der Verschiebungswerte von der Linienintensität, kombiniert mit der starken Ungleichheit der einzelnen Verschiebungen in jeder Intensitätsklasse, stellt ein Verhalten dar, das sich aus dem Gesichtspunkt der Dispersionstheorie einfacher als aus anderen Gesichtspunkten erklären läßt.

Was nun die Gravitationsverschiebung anbelangt, so wird man bei Berücksichtigung der anomalen Dispersion zu folgender Schlußkette geführt.

1. Zurzeit scheinen die Rand—Zentrum-Verschiebungen nur als Refraktionserscheinung verständlich zu sein.

2. Wenn man diese Erklärung gelten läßt, muß man annehmen, daß auch die Linien des Zentrumspektrums bereits asymmetrische Dispersionslinien sind, und zwar müssen dann ihre durchschnittlichen Rotverschiebungen gegen die solaren Linienkerne von derselben Größenordnung sein wie die Rand—Zentrum-Verschiebungen.

3. Bringt man Verschiebungen von dieser mittleren Größe von den beobachteten Verschiebungen Sonnenmitte—Vakuumlichtbogen in Abzug, so bleiben als Wellenlängendifferenzen zwischen solaren Linienkernen und irdischen Vakuumlinien nur kleine (positive oder negative) Beträge übrig, mit denen die Existenz der berechneten Gravitationsverschiebung unvereinbar ist.

Auch ohne Berücksichtigung der anomalen Dispersion sind bekanntlich mehrere Forscher bereits zu der Überzeugung gelangt, daß es eine allgemeine Rotverschiebung der Sonnenlinien in dem von der Einsteinschen Theorie geforderten Betrage nicht gibt. Besonders die ausführlichen kritischen Übersichten des gesamten bezüglichen Beobachtungsmaterials, welche wir F. Croze[1]) und L. C. Glaser[2]) verdanken, führen auf Schlüsse, die jener theoretischen Erwartung widersprechen. Dann aber drängt sich die Frage nach einer anderen Erklärung der Rotverschiebungen auf, und bei der Beantwortung wird man ihrer Abhängigkeit von der Linienstärke und ihrer großen Verschiedenheit von Linie zu Linie Rechnung zu tragen haben.

---

[1]) F. Croze, Les raies du spectre solaire et la théorie d'Einstein. Ann. de phys. (9) **19**, 93—229, 1923.

[2]) L. C. Glaser, Die Einsteinsche Relativitätstheorie und die Rotverschiebung der Fraunhoferschen Linien. Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik **20**, 277—352, 1924.

Nun ist es freilich immer möglich, den verschiedenen Sonnengasen selektive Geschwindigkeiten von solcher Größe und Richtung anzudichten, daß sich die Linienverschiebungen als Dopplereffekte deuten lassen — falls man bereit ist, mehrere Unwahrscheinlichkeiten mit in den Kauf zu nehmen.

Demgegenüber führt die Voraussetzung, daß Fraunhofersche Linien im wesentlichen Dispersionslinien sind, auf eine Deutung der Verschiebungen — und zugleich mancher anderer Sonnenphänomene —, bei welcher man mit weniger Zusatzhypothesen auszukommen scheint.

Utrecht, Institut für Heliophysik der Universität, Juli 1924.

Notiz über die Erregung der sogenannten Funkenlinien in der K-Reihe der Röntgenspektren und die Theorie von Wentzel.

Von **Erik Bäcklin** in Upsala.

(Eingegangen am 14. Juli 1924.)

Mit dem Siegbahnschen Vakuumspektrographen sind die Linien $K\alpha_4$ und $K\alpha_6$ von Aluminium bei Spannungen photographiert, die geringer sind als ihre Erregungsspannungen nach Wentzel.

Es besteht wohl kein Zweifel, daß die mit $\alpha_3 \alpha_4 \alpha_5 \alpha_6$ bezeichneten Linien der K-Reihe wirklich eine Mehrfachionisation des Atoms voraussetzen, wie dies in der Theorie von Wentzel[1]) angenommen wird. Über den genaueren Zusammenhang der Linien und die verschiedenen möglichen Ionisationsstufen lagen bis jetzt keine empirischen Daten vor.

Wentzel hat angenommen, daß die zwei stärksten Linien $\alpha_3 \alpha_4$ durch zweifache Ionisation zustande kommen, und zwar α_3 durch Entfernen eines K- und eines L-Elektrons, während α_4 durch Entfernen der zwei K-Elektronen entsteht. Das bedeutet also, daß die Erregungsspannungen dieser zwei Linien stark verschieden sein sollten. Bei Al z. B. würde man für α_3 mit etwa 1,62 kV zu rechnen haben, während bei α_4 3,10 kV nötig wäre.

Herr Prof. Siegbahn hat mir vorgeschlagen, diesen Punkt der Theorie einer experimentellen Prüfung zu unterziehen.

Wegen der Lichtschwäche dieser Linien ist es mir allerdings nicht gelungen den genauen Wert der Spannung festzustellen, wo die Linien erstmalig auftreten. Der mit der Spannung rasch abnehmenden Intensität der Linien zufolge, habe ich bei Aluminium mit einer Röhrenspannung gearbeitet, die der kritischen, 3,10 kV, so nahe wie möglich kommt. Als Spannungsquelle benutzte ich eine Hochspannungsexperimentieranlage für Gleichstrom 10 kV, 0,2 Amp. max. von Siemens-Schuckert. Als Spannungsmesser diente ein elektrostatisches Voltmeter von Hartmann & Braun, das mit einem Gleichstromspannungsmesser bis 11 kV von Siemens-Schuckert verglichen wurde.

Die experimentellen Daten der bis jetzt erhaltenen Platten sind hierunten zusammengestellt.

---

[1]) G. Wentzel, Ann. d. Phys. **66**, 437, 1921.

Platte	Spannung kV	Stromstärke mA	Expositionsdauer Stunden	Linien
27	3,20 ± 0,05	70	1,5	$\alpha_{1,2}$; α'; α_3; α_4.
28	2,90 ± 0,05	100	1	$\alpha_{1,2}$; α_3; α_4.
30	4,00 ± 0,05	70	1	$\alpha_{1,2}$; α'; α_3; α_4; α_5; α_6;
31	3,10 ± 0,05	80	1	$\alpha_{1,2}$; α'; α_3; α_4; α_5; α_6.

Kristall: Gips.

Auf den Platten 28 und 31 sind deutlich die $\alpha_3 \alpha_4$-Linien zu sehen, auf Platte 31 sogar auch α' und $\alpha_5 \alpha_6$.

Schon bei der Spannung 2,9 kV treten also sowohl α_3 wie α_4 auf, was im Widerspruch mit der jetzigen Form der Wentzelschen Theorie steht.

Die Linie α_3 ist auf sämtlichen Platten ein wenig stärker als α_4, aber das Verhältnis ihrer Intensitäten etwa gleich. Dies ist auch dahin zu deuten, daß die Erregungsspannung der zwei betreffenden Linien nicht sehr verschieden sein kann.

Bemerkenswert ist ferner, daß die Linien $\alpha_5 \alpha_6$ schon bei der Spannung 3,1 kV auftreten. Man würde vielleicht die Behauptung aussprechen können, daß keine von den gefundenen Funkenlinien einer Doppelionisation der *K*-Schale entspricht.

Es scheint somit, als ob diese Ergebnisse mit der gegenwärtigen Form der Wentzelschen Theorie kaum übereinstimmen können.

Upsala, Physikalisches Institut, Juli 1924.

Über einige Wirkungen von Strahlen. V.

Die Bedeutung des Compton-Effektes für die Wirkung der Röntgenstrahlen.

Von **E. Lorenz** und **B. Rajewsky** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 14. Juli 1924.)

Es ist schwierig, die große biologische Wirkung harter Röntgen- und Gammastrahlen zu deuten, da die „reine“ Absorption solcher Strahlung im Zellengewebe sehr klein ist. Es wird der Versuch gemacht, den Comptoneffekt zur Deutung dieses Vorganges heranzuziehen und an Hand eines Beispiels gezeigt, daß die Streuung durch die Effekte des Weicherwerdens der Strahlung und der Auslösung von Rückstoßelektronen neben der reinen Absorption ebenfalls eine große Rolle spielt. Die Rückstoßelektronen bekommen mit zunehmender Härte der Strahlung immer größere Bedeutung.

Für die Deutung der biologischen Wirkung der Röntgenstrahlen wird allgemein die Absorption als maßgebend angesehen, und diese Wirkung an die bei der Absorption ausgelösten Photoelektronen geknüpft. Man muß also annehmen, daß diese Wirkung proportional der absorbierten Energie ist, wobei die Proportionalitätskonstante eine noch unbekannte Funktion der Wellenlänge und verschiedener biologischer Faktoren ist. Einzelheiten dieses Vorganges sind in verschiedenen Arbeiten [1]) bereits behandelt worden.

Zur Berechnung dieser „reinen“ absorbierten Energie der Röntgenstrahlen an einer Stelle des durchstrahlten Mediums können wir mit großer Annäherung für ein monochromatisches oder durch Filterung homogenisiertes Strahlenbündel und für jedes Zentimeter Strahlenweg (etwa für die Volumeneinheit) setzen:

$$(J_{\text{primär}} + J_{\text{gestreut}})(1 - e^{-\bar{\mu}}) = J_{\text{absorbiert}}, \tag{1}$$

wo $J_{\text{primär}}$ und J_{gestreut} die an diese Stelle gelangende primäre und von der Umgebung eingestreute Energie und $\bar{\mu}$ der Koeffizient der reinen Absorption ist. Da sich Zellengewebe gegenüber Röntgenstrahlen so wie Wasser verhält, werden die folgenden Rechnungen für Wasser durchgeführt.

---

[1]) Dessauer, Über einige Wirkungen von Strahlen I, ZS. f. Phys. **12**, 38, 1922; Blau u. Altenburger, Über einige Wirkungen von Strahlen II, ebenda **12**, 316, 1922; Janitzky, Über einige Wirkungen von Strahlen III, ebenda **20**, 280, 1923; Dessauer, Über einige Wirkungen von Strahlen IV, ebenda **20**, 288, 1923.

Nehmen wir z. B. an der Röntgenröhre 200 $kV_{max.}$ und verwenden ein Filter von 1,3 mm Cu, so erhalten wir einen Abschwächungskoeffizienten μ für Wasser von 0,141 [1]). Nun ist:

$$\mu = \bar{\mu} + \sigma, \tag{2}$$

d. h. der Abschwächungskoeffizient ist gleich dem Koeffizienten der reinen Absorption plus dem Streukoeffizienten. Die zuverlässigsten Werte für σ von Wasser sind: 0,15 nach Richtmyer [2]), 0,12 nach Hull und Rice [3]) und 0,074 als unterster Grenzwert nach Dessauer und Vierheller [4]). Wir nehmen für den betrachteten Fall als Mittelwert 0,12, wobei eher dieser Wert zu klein ist. Es ergibt sich also für Wasser:

$$\bar{\mu} = 0{,}02 \quad \text{und} \quad 1 - e^{-\bar{\mu}} = 0{,}02,$$

also werden an jeder Stelle von der primären plus gestreuten Strahlung höchstens 2 Proz. absorbiert. Bei Steigerung der Härte wird dieser Prozentsatz immer kleiner und bei der Gammastrahlung des Radiums muß er verschwindend klein sein. Trotzdem zeigt sich bei solcher Strahlung eine wesentliche biologische Wirkung. Es macht Schwierigkeiten, diese große biologische Wirkung mit der bei steigender Strahlenhärte immer kleiner werdenden absorbierten Energie in Einklang zu bringen; daher scheint es auch unzweckmäßig zu sein, die an der Röhre liegende Spannung für Bestrahlungszwecke immer weiter zu erhöhen: eine Ansicht, die schon oft ausgesprochen wurde.

Die Vorstellungen der Compton-Debyeschen Theorie über die Zerstreuung von Röntgenstrahlen geben uns neue Gesichtspunkte zur Deutung dieser Vorgänge. Danach treten zwei Erscheinungen auf: erstens das Weicherwerden der Streustrahlung und zweitens Rückstoßelektronenemission. Wie L. Meitner [5]) gezeigt hat, gewinnen diese Effekte um so größere Bedeutung, je härter die Primärstrahlung und je leichter das durchstrahlte Atom ist. Dies ist für die biologische Wirkung von ausschlaggebender Wichtigkeit. Bestimmen wir den Einfluß dieser Effekte, so müssen wir für den ersten Gleichung (1) jetzt folgendermaßen schreiben:

$$J_{\text{primär}}\,(1 - e^{-\bar{\mu}_1}) + J_{\text{gestreut}}\,(1 - e^{-\bar{\mu}_2}) = J_{\text{absorbiert}}, \tag{3}$$

---

[1]) Lorenz und Rajewsky, Strahlentherapie **16**, Heft 3/4.
[2]) Richtmyer, Phys. Rev. **18**, 13, 1921.
[3]) Hull und Rice, ebenda **8**, 326, 1916.
[4]) Dessauer und Vierheller, ZS. f. Phys. **4**, 131, 1921.
[5]) Lise Meitner, ebenda **22**, 334, 1924.

wo μ_2 der mittlere Absorptionskoeffizient der weicher gewordenen Streustrahlung ist. Wir können annehmen, daß $\lambda_{eff.}$ des homogenen Strahlenbündels sich dabei im Mittel um 0,024 Å.-E. ändert. Aus der vorher erwähnten Arbeit der Verff. ergibt sich, daß einer Änderung von $\lambda_{eff.}$ um 0,024 Å.-E. eine Änderung des Abschwächungskoeffizienten um etwa 7 Proz. entspricht. Wir bekommen daher aus Gleichung (2):

$$\bar{\mu}_2 = 0{,}03 \quad \text{und} \quad (1 - e^{-\mu_2}) = 0{,}03.$$

Da $J_{gestreut}$ für mittlere Tiefen etwa 100 Proz. von $J_{primär}$ ist [1], so beträgt die Absorption der totalen Intensität für den betrachteten Fall etwa 2,5 Proz. bei Berücksichtigung des Compton-Effektes, während sie vorher etwa 2 Proz. betrug. Immerhin beträgt der durch das Weicherwerden der Strahlung bedingte Anteil prozentual etwa 25 Proz., er kann bei steigendem Streuzusatz bis zu 50 Proz. betragen und nimmt mit kürzer werdender Wellenlänge ebenfalls zu (γ-Strahlen!). Die absolute Änderung bleibt aber unwesentlich.

Die zweite Erscheinung bei dem Vorgang der Zerstreuung nach Compton-Debye ist das Auftreten der Rückstoßelektronen. Da die biologische Wirkung bei der Erklärung durch die reine Absorption über die dabei ausgelösten Photoelektronen gehen muß, so müssen auch die Rückstoßelektronen zur biologischen Wirkung beitragen, um so mehr, als sie bei der harten Strahlung, wie sie für Bestrahlungszwecke verwendet wird, und gerade für die leichten Atome, aus denen das Zellengewebe besteht, unter Umständen beträchtliche Energien erhalten; denn die Energie der Rückstoßelektronen ist abhängig von der Härte der Primärstrahlung.

Jedes Energiequantum, das gestreut wird, gibt Anlaß zur Emission eines Rückstoßelektrons, und daher wird die Menge der Rückstoßelektronen für ein Strahlenbündel durch den Streukoeffizienten charakterisiert, analog, wie der reine Absorptionskoeffizient charakteristisch für die Photoelektronen ist. Wenn wir entsprechend der Rechnung für die reine Absorption jetzt die gestreute Energie berechnen, so bekommen wir für diese Energie:

$$(J_{gestreut} + J_{primär})(1 - e^{-\sigma}) \tag{4}$$

für $\sigma = 0{,}12$

$$(1 - e^{-\sigma}) = 0{,}12, \text{ d. i. } 12 \text{ Proz. von } (J_{gestreut} + J_{primär}).$$

Diese 12 Proz. der lokalen Intensität stellen den Anteil der gestreuten Energie dar. Nach der alten Anschauung war dieser Teil für die be-

[1] Dessauer und Vierheller, l. c.

trachtete Stelle des Mediums unwirksam. Nach Compton-Debye kann jetzt dieser Anteil über die Rückstoßelektronen wirksam werden. Wir wollen diesen Energiebetrag berechnen:

Für den Elementarprozeß der Zerstreuung gilt:

$$E_{kin.} = h\left(\frac{c}{\lambda} - \frac{c}{\lambda + 0{,}024}\right) \tag{5}$$

für den betrachteten Fall (200 $kV_{max.}$ Filter 1,3 mm Cu). Setzen wir angenähert $\lambda = \lambda_{eff.}$, so ergibt die Überschlagsrechnung für $E_{kin.}$ etwa 25 bis 30 Proz. für jedes $h\nu_0$. Es werden daher 25 bis 30 Proz. der gestreuten Energie an der betrachteten Stelle in Rückstoßelektronenenergie übergehen. Da der Betrag der gestreuten Energie 12 Proz. der Gesamtstrahlung ist, werden 3 bis 4 Proz. der lokalen Intensität in Rückstoßelektronenenergie umgesetzt. Zusammenfassend können wir sagen, daß von der lokalen Röntgenenergie etwa 2,5 Proz. durch die reine Absorption in Photoelektronenenergie übergeht und etwa 3,5 Proz. in Rückstoßelektronenenergie, zusammen etwa 6 Proz. Das wäre also der für die Strahlenwirkung nutzbare Anteil der Energie.

Wir sehen bei dem hier betrachteten Fall, daß der Anteil der Rückstoßelektronenenergie an der gesamten wirksamen Energie ebenso groß ist, wie der Anteil der Photoelektronenenergie, ihn sogar noch etwas überwiegt. Dieses Übergewicht nimmt zu, wenn die an der Röhre liegende Maximalspannung weiter erhöht wird. Es scheint also hiernach vorteilhaft zu sein, die Arbeitsspannung für Bestrahlungszwecke weiter zu steigern, im Gegensatz zu der vorher erwähnten Ansicht, daß die Verwendung zu hoher Spannungen (weit über 200 kV) für Bestrahlungszwecke unzweckmäßig sei.

Die gefundenen Resultate geben auch die Möglichkeit einer Erklärung der biologischen Wirkung der Gammastrahlung des Radiums.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Schwierigkeiten gezeigt, die biologische Strahlenwirkung von harten Röntgen- und Gammastrahlen durch die reine Absorption zu erklären.

2. Die Folgerungen aus dem Compton-Effekt werden zur Erklärung dieser Strahlenwirkung herangezogen und so wird gezeigt, daß der biologisch wirksame Teil der Strahlenenergie bei 200 $kV_{max.}$ insgesamt etwa 6 Proz. der gesamten eingestrahlten Energie beträgt. Davon kommen auf die reine Absorption etwa 2,5 Proz. und auf die nach der Compton-

Debyesche Theorie durch die Streustrahlung bewirkte Elektronenemission etwa 3,5 Proz. Bei weiterer Steigerung der Spannung tritt die biologische Wirkung durch die reine Absorption immer weiter zurück und die Wirkung durch die Rückstoßelektronenemission nimmt zu.

3. Es scheint, daß die Verwendung immer höherer Arbeitsspannungen für die biologische Strahlenwirkung in Hinsicht auf die entwickelten Folgerungen aus dem Compton-Effekt vorteilhaft ist[1]).

Frankfurt a. M., Instit. f. d. phys. Grundlagen d. Mediz., Juli 1924.

---

[1]) Nachschrift bei der Korrektur: Inzwischen ist eine Arbeit von Holthusen erschienen (Strahlentherapie **17**, Nr. 1), in der auch kurz auf die Bedeutung des Comptoneffekts für die Strahlenwirkung hingewiesen wird. Diese Arbeit gelangte erst jetzt zu unserer Kenntnis.

Über magnetische und elektrische Spektroskopie.

Von **W. Arkadiew** in Moskau.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juni 1924.)

§ 1. Die widersprechenden Ergebnisse einiger Forscher über die Permeabilität bei hohen Frequenzen kann man in Übereinstimmung bringen, falls man die Feldstärke ins Auge faßt (Fig. 1 und 2). Die maximalen Werte der Permeabilität streben bei der Verkleinerung der Periode abzunehmen (Fig. 3). Die Anfangspermeabilität verschiedener Drahtsorten läßt die verschiedenen sehr komplizierten magnetischen Spektra erkennen (Fig. 4). § 2. Die Dispersion und selektive Absorption in nicht magnetischen Dielektricis kann man durch die Funktion $r \pm \alpha$ darstellen, in ferromagnetischen Metallen durch die Funktion $\mu_k = r + \beta'$ und $\mu_n = r - \beta'$, wobei $r = \sqrt{\alpha^2 + \beta'^2}$. Hier bedeutet α die Größen ε und μ, und es ist $\beta' = 2\beta T$, wobei β die elektrische Leitfähigkeit σ oder magnetische Leitfähigkeit ϱ ausdrückt. § 3. Falls die Abhängigkeit von der Frequenz der Größen α und β' durch das Mitschwingen der Teilchen bedingt ist, hat der Verlauf der Funktionen $r \pm \alpha$ und $r \pm \beta'$ die in der Fig. 5 gezeigte Form. Einige bemerkenswerte Fälle von ν, α, β', $r \pm \alpha$ und $r \pm \beta'$ sind in einer Tabelle zusammengestellt. § 4 enthält die Rechnungsregeln zur Bestimmung nach der Form der magnetischen Spektren, d. h. nach den Kurven μ, ϱ, μ_n, oder $\mu_k = f(\lambda)$ den Charakteristiken λ_0, μ_∞ und Θ der resonierenden Elementarmagnete. § 5 gibt eine Systematisierung der Methoden, die die magnetischen Spektren μ_n und μ_k zu erhalten erlauben.

§ 1. Die Grundtatsachen. Die Untersuchungen verschiedener Forscher, welche die Bestimmung der magnetischen Permeabilität μ bei hohen Frequenzen zum Zweck hatten, lieferten gewöhnlich widersprechende Ergebnisse: einmal erhält man bei mäßiger Frequenz ganz kleine Werte der Permeabilität, ein anderes Mal bekommt man bei höheren Frequenzen viel größere Werte. Diese Tatsache kann man leicht erklären, wenn man die Permeabilität als Funktion der Feldstärke aufträgt. In Fig. 1 sind die Werte μ von verschiedenen Autoren[1]) aufaufgezeichnet.

Die angegebene Feldstärke ist gleich der Amplitude des Feldes bestimmter Perioden. Falls die Messungen mit gedämpften Schwingungen ausgeführt sind, und die Feldstärke infolge des Skineffektes in verschiedenen Teilen des Eisens verschieden ist (die Werte von Battelli

[1]) A. Schidlof, Arch. de Genève **20**, 258, 1905. E. W. Marchant, Proc. Roy. Soc. London (A) **88**, 254, 1913. L. Schames, Ann. d. Phys. **27**, 64, 1908. A. Battelli und L. Magri, Rend. Lincei **15** [2], 63, 1906. P. Cardani, Cim. (4) **7**, 229, 1898. J. Klemenčic, Wied. Ann. **50**, 456, 1893; **53**, 707, 1894. W. Arkadiew, Journ. d. Russ. Phys. Ges. **44**, 165, 1912; Ann. d. Phys. **58**, 105, 1919.

und Magri, Cardani, Klemenčič und Arkadiew), so wird als mittlerer Wert ein Drittel der ersten maximalen Amplitude des Feldes angenommen. Die letztere wurde aus den Dimensionen der Apparate und der angewandten Stromstärke oder Spannung berechnet.

Fig. 1. Abhängigkeit der Permeabilität des Eisens von der Feldstärke bei verschiedenen Perioden.

Fig. 2. Abhängigkeit der Permeabilität des Nickels von der Feldstärke bei verschiedenen Perioden.

Die verschiedenen Werte der Permeabilität des Eisens und Nickels, die für die Periode von 10^{-4} sec bis $6{,}5 \cdot 10^{-7}$ sec gemessen wurden, fallen gut mit den Kurven, die den konstanten Feldern entsprechen, zusammen. Nur bei der Periode von 10^{-8} sec und bei den kleineren (siehe

Figur) bemerken wir, daß erstens die Abhängigkeit der Permeabilität von der Feldstärke unmerklich wird, und daß zweitens die Werte der Permeabilität im allgemeinen sich mit der Periode verkleinern. Bei diesen kleinen Perioden hatten wir bisher niemals solche Umstände (Feldstärke, Material usw.), daß die Permeabilität große Werte darstellte. Darum mußte ich im Jahre 1913, als ich das Verschwinden der magnetischen Eigenschaften bei den kürzesten Hertzschen Wellen zeigen[1]) wollte, in einem Diagramm die größten der bekannten Werte der Permeabilität auftragen. In der Tat konnte man die kleinen Werte der Permeabilität bei elektrischen Schwingungen leicht auch früher finden,

Fig. 3. Verkleinerung der Maximalwerte der magnetischen Permeabilität bei kurzen Perioden.

z. B. die Werte von Cardani ($\mu = 7{,}56$), die den Feldstärken von vielen tausend Gauß entsprechen. Das bedeutet aber nichts, da man bei denselben Perioden auch große Werte besitzt. Um das Verschwinden der magnetischen Eigenschaften bei gewissen kleinen Perioden zu demonstrieren, mußte man die für eine gegebene Frequenz maximalen Werte der Permeabilität auswählen und zeigen, daß sogar diese größten Werte bei gewissen kleinen Perioden ungewöhnlich klein ausfallen. Das stellte damals den Zweck der betreffenden Diagramme dar[2]). (Fig. 3.)

Die Größenordnung der Feldstärke bei den zentimeterlangen Hertzschen Wellen wurde erstens nach der Erwärmung eines graduierten

[1]) W. Arkadiew, Phys. ZS. **14**, 561, 1913.

[2]) Zum dritten Male schreibe ich darüber, da ich in der Phys. ZS. den Sinn der genannten Diagramme wahrscheinlich nicht klar genug dargestellt habe. Siehe R. Gans und R. Loyarte, Ann. d. Phys. **64**, 209, 1921; W. Arkadiew, ebenda **65**, 643, 1921; R. Gans, ebenda **66**, 429, 1921.

Thermoelementes und nach der Funkenzahl und zweitens nach dem Potential des Vibrators berechnet. Die zweite Methode ergab Werte, die sich als 15- bis 25 mal kleiner als die ersteren erwiesen. Das weist darauf hin, daß wir in den Funken des Induktoriums bis zu einigen hundert Partialentladungen von den kleinen Hertzschen Vibratoren besitzen. Über dieses Thema beabsichtige ich an anderer Stelle ausführlicher zu berichten.

Fig. 4. Abhängigkeit der Anfangspermeabilität verschiedener Eisen- und Nickeldrähte von der Periode.

Viel bequemer ist es, die Permeabilität für verschiedene Frequenzen bei gleichen Feldstärken zu vergleichen. Das wird durch die Werte ermöglicht, die bei den Perioden, die größer als 10^{-7} sec sind, für sehr schwache Felder gewonnen sind (Anfangspermeabilität). Diese Werte sind in Fig. 4 aufgetragen[1]). Wir sehen, daß die Permeabilität bei dem Übergang zu kleineren Wellenlängen periodisch kleine und große Werte annimmt. Wir erhalten so ein magnetisches Spektrum. Die verschiedenen Drahtsorten des Eisens und Nickels zeigen auf diesem Diagramm einen verschiedenen und immer sehr komplizierten Verlauf magnetischer Eigenschaften[2]).

[1]) W. Arkadiew, Journ. d. Russ. Phys. Ges. **44**, 165, 1912; Ann. d. Phys. **58**, 105, 1919. R. Gans und R. G. Loyarte, l. c. W. Kartschagin, Ann. d. Phys. **67**, 325, 1922. B. Wwedensky und K. Theodortschik, Ann. d. Phys. **68**, 463, 1922; Phys. ZS. **24**, 216, 1923. Die Werte von N. Nikitin sind aus einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung genommen.

[2]) Wir überzeugen uns jetzt von der Unzulässigkeit, die Werte von verschiedenen Drähten in einer Kurve zu vereinigen. Siehe darüber W. Arkadiew, Ann. d. Phys. **66**, 130, 1921.

Da die verschiedenen Proben desselben Materials verschiedene Spektra ergeben können, so kann man die deutlichen Spektra nur bei der Untersuchung von möglichst kleinen Mengen des Stoffes erhalten. Darum können sich bei der Untersuchung von Bündeln oder von Toroiden aus mehreren Windungen eines Eisendrahtes oder Eisenbandes die verschiedenen spektralen Banden vermischen und wir werden keine Spektra erhalten. Man hat auch bemerkt, daß die dickeren Eisendrähte kompliziertere Spektra geben als die dünneren. Bei kleineren Frequenzen sind die Spektra desto deutlicher, je schwächer die angewandte magnetische Feldstärke ist.

§ 2. Die Grundformeln. Besitzt die magnetische Induktion B in einem sinusoidalen magnetischen Felde $H = H_0 \sin 2\pi \frac{t}{T}$ auch einen sinusoidalen Charakter, so können wir schreiben

$$B = \mu H_0 \sin \frac{2\pi}{T} t - \varrho' H_0 \cos \frac{2\pi}{T} t, \tag{1}$$

falls die Phase der Induktion eine Verzögerung δ_B gegen die Phase des Feldes erfährt, so daß

$$\operatorname{tg} \delta_B = \frac{\varrho'}{\mu}. \tag{2}$$

Die Größe μ heißt Permeabilität; ferner ist $\varrho' = 2\varrho T$, wobei ϱ die magnetische Leitfähigkeit ist[1]). ϱ' ist also gleich der magnetischen Menge, die in der Zeit $2T$ sec bei der Feldstärke $H = 1$ eintritt; ϱ' kann man die magnetische Aufspeicherung oder die zähe Permeabilität nennen, dagegen muß man μ als die elastische Permeabilität bezeichnen.

Besitzt das betrachtete Medium einen dielektrischen Koeffizienten ε und die elektrische Leitfähigkeit σ, so erhalten wir für sinusoidale Vorgänge die symmetrischen Gleichungen[1]):

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{rot} H &= \frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial E}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c} E, \\ \operatorname{rot} E &= -\frac{\mu}{c}\frac{\partial H}{\partial t} - \frac{4\pi\varrho}{c} H. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Für den komplexen Brechungskoeffizienten haben wir[1])

$$(n - ik)^2 = (\varepsilon - i\sigma')(\mu - i\varrho'), \tag{4}$$

wobei $\sigma' = 2\sigma T$ die elektrische Aufspeicherung ist und die Klammern die komplexe Dielektrizität und komplexe Permeabilität darstellen;

[1]) W. Arkadiew, Phys. ZS. **14**, 928, 1913.

n und k bestimmen in folgender Weise die Amplitude der durchgehenden Welle:

$$X = X_0\, e^{-\frac{2\pi k}{\lambda}\bar{\bar{Z}}} \cdot \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{n\bar{\bar{Z}}}{\lambda}\right), \tag{5}$$

wobei $\lambda = cT$ ist. Aus (4) folgt:

$$\left.\begin{aligned} 2n^2 &= \sqrt{(\varepsilon^2 + \sigma'^2)(\mu^2 + \varrho'^2)} + \varepsilon\mu - \sigma'\varrho', \\ 2k^2 &= \sqrt{(\varepsilon^2 + \sigma'^2)(\mu^2 + \varrho'^2)} - \varepsilon\mu + \sigma'\varrho'. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Diese Formeln umfassen alle möglichen Fälle der Fortpflanzung der ebenen Wellen in isotropen Körpern.

Falls $\sigma = \varrho = 0$ ist, besitzen wir das Maxwellsche Dielektrikum, das von der Absorption frei ist und für welches wir haben:

$$n^2 = \varepsilon\mu \quad \text{und} \quad k = 0.$$

Falls $\varrho' = 0$ und ε gegen σ' klein ist, haben wir einen Maxwellschen Leiter, für welchen

$$2n^2 = \sigma'\mu \quad \text{und} \quad 2k^2 = \sigma'\mu. \tag{7}$$

Für einen Halbleiter lauten die Ausdrücke bei $\varrho' = 0$:

$$2n^2 = \left(\sqrt{\varepsilon^2 + \sigma'^2} + \varepsilon\right)\mu = \sigma'_n\mu, \tag{8}$$

$$2k^2 = \left(\sqrt{\varepsilon^2 + \sigma'^2} - \varepsilon\right)\mu = \sigma'_k\mu. \tag{9}$$

Bei $\mu = 1$ ist das der Fall der optischen Dispersion. Für die ferromagnetischen Metalle bekommen wir, wenn wir

$$\varrho' \neq 0 \quad \text{und} \quad \varepsilon = 0 \tag{10}$$

setzen können, aus (6):

$$2k^2 = \sigma'\left(\sqrt{\mu^2 + \varrho'^2} + \varrho'\right) = \sigma'\mu_k, \tag{11}$$

$$2n^2 = \sigma'\left(\sqrt{\mu^2 + \varrho'^2} - \varrho'\right) = \sigma'\mu_n. \tag{12}$$

Die Binomen in den Klammern stellen die Größen μ_k und μ_n dar, die ich im Jahre 1913 (l. c.) als scheinbare Permeabilität bezeichnet habe. Sie finden eine Anwendung in der Elektrotechnik zur Berechnung von Vorgängen, die mit der Absorption der elektromagnetischen Energie verbunden sind, z. B. Hysteresis[1]) und Wirbelströme[2]).

[1]) Falls die für eine Periode absorbierte Energie Q ist, haben wir nach dem „magnetischen Jouleschen Gesetz" $\varrho H_e^2 T = Q$, woraus $\varrho = \frac{Q}{TH_e^2}$; für Hysteresiswärme $\varrho = 2\eta\frac{B^{1,6}}{TH_0^2}$ und die magnetische Aufspeicherung $\varrho' = 4\eta\frac{B^{1,6}}{H_0^2}$. L. Truxa, Arch. f. Elektrot. **12**, 354, 1923 und L. Tonks, Phys. Rev. **23**, 221, 1924 wenden die komplexe Permeabilität und die Funktionen μ_n und μ_k an. Siehe auch K. Uller, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **4**, 31, 1923.

[2]) R. Gans, Phys. ZS. **24**, 232, 1923. Falls $\mu = 0$ wird (siehe weiter Fig. 5), ist μ_n nicht Null, da jetzt der dielektrische Koeffizient ε hervortritt und

$$\mu_n = \frac{\varepsilon^2\varrho}{4\sigma^2 T},$$

siehe W. Arkadiew, Phys. ZS. **14**, 928, 1913, und Ann. d. Phys. **65**, 643, 1921.

Die Binomen in den Ausdrücken (11) und (12), und diejenigen in (8) und (9) sind analog. Bezeichnen wir ε und μ durch α, σ und ϱ durch β, so erhalten wir:

$$\sigma'_n = r + \alpha, \qquad \sigma'_k = r - \alpha, \tag{13}$$

$$\mu_k = r + \beta', \qquad \mu_n = r - \beta', \tag{14}$$

wobei $r = \sqrt{\alpha^2 + \beta'^2}$ der totale Induktionskoeffizient ist. Aus (1) folgt, daß r die Permeabilität sei, die wir anwenden wollen, falls wir die Phase der Induktion nicht in Betracht ziehen; $r H_0$ ist die Amplitude der Induktion.

Die Abhängigkeit der Koeffizienten $r \pm \alpha$ und $r \pm \beta'$ von der Periode T, welche wir unmittelbar aus den Beobachtungen erhalten [siehe (8) bis (12)], ist durch die Natur der Größen ε, σ, μ und ϱ bedingt. Die Größen $r \pm \alpha$ stellen den Gegenstand der elektrischen Spektroskopie dar, die sich mit dem Mitschwingen der elektrischen Zentren der Materie beschäftigt, die Größen $r \pm \beta'$ denjenigen der magnetischen Spektroskopie, die das Mitschwingen der Elementarmagnete behandelt. Die erstere hat es besonders mit dem elektrischen Vektor der elektromagnetischen Wellen zu tun, die zweite mit ihrem magnetischen Vektor[1]).

§ 3. Die Theorien der magnetischen Spektra. Obwohl die magnetische Spektroskopie ein noch wenig erforschtes Gebiet ist und es an genügendem Versuchsmaterial mangelt, besitzen wir jetzt doch drei Theorien der magnetischen Spektra:

1. die kinetisch-statistische Theorie, die von Page[2]) für die Erklärung der von Wwedensky und Theodortschik gefundenen Banden in dem Gebiet bei $\lambda = 100$ m (Fig. 4) entwickelt wurde;

2. die Quantentheorie, die für die in Fig. 4 gezeichnete Verteilung der Banden im Eisendraht von 0,1 mm Durchmesser von Dorfmann[3]) angewandt wurde;

3. die viskosoelastische Theorie, die von Arkadiew[4]) entwickelt wurde.

---

[1]) Eine systematische Darstellung des Problems der magnetischen Spektroskopie findet sich bei W. Arkadiew, Magnetische Spektroskopie, Nr. 4 der Berichte des Moskauer Elektrotechnischen Prüfungsinstituts (russisch, mit einer Inhaltsübersicht in englischer Sprache).

[2]) L. Page, Phys. Rev. **21**, 456, 1923.

[3]) J. Dorfmann, ZS. f. Phys. **17**, 98, 1923.

[4]) W. Arkadiew, Phys. ZS. **14**, 928, 1913. Ausführlicher: Journ. Russ. Phys. Ges. **45**, 312, 1913.

Tabelle der Werte

Nr.	Allgemeiner Ausdruck	ν	Begrenzung	α
0		ν	Unbegrenzt	$1+\frac{A(1-\nu^2)}{\Theta^2\nu^2+(1-\nu^2)^2}$
1	Konstantes Feld	0	Unbegrenzt	$\alpha_\infty = 1 + A$
2	I Max. α_n . . .	$\nu_{N_1} = 1 - \Theta$	$\Theta < 0{,}364$ oder $< 0{,}293$	—
		$\nu_{N_1} = 1 - \Theta$	$\Theta \leqslant 1 \leqslant A$	$\frac{2}{5}\frac{A}{\Theta}$
3	Max. α_k . . .	$\nu_K < \nu_B$	Unbegrenzt	—
		$\nu_K \cong \nu_B$	$\Theta \leqslant 1 \leqslant A$	$\alpha \cong 1$
		$\nu_K = \frac{0{,}577}{\Theta}$	$\Theta \geqslant 1 \leqslant A$	$\frac{3}{4} A$
4	Max. α	$\nu_M \sqrt{1-\Theta}$	$\Theta < 1$	$\alpha_M = 1 + \frac{A}{\Theta(2-\Theta)}$
5	Max. β'	ν_B	Unbegrenzt	—
		$\nu_B = 1 - \frac{\Theta^2}{8}$	$\Theta \leqslant 1$	$1 + \frac{A}{8 - 1{,}5\,\Theta^2}$
		$\nu_B = \frac{1{,}155}{\Theta}$	$\Theta \geqslant 1$	$1 + \frac{3}{7} A$
6	Max. β	$\nu = 1$	Unbegrenzt	1
7	I Nullwert α . .	ν_{01} nach (17)	$\Theta < \sqrt{\alpha_\infty} - 1$	0
		$\nu_{01} = 1 + \frac{\Theta^2}{2(A-\Theta^2)}$	$2\,\Theta \leqslant A - \Theta^2$	0
8	I Min. α_n . . .	ν_{n_1}	Unbegrenzt	—
		$\nu_{n_1} = \nu_{01}$	$2\,\Theta \leqslant A - \Theta^2$	0
9	Min. α	$\nu_m = \sqrt{1+\Theta}$	Unbegrenzt	$\alpha_m = 1 - \frac{A}{\Theta(2+\Theta)}$
		$\nu_m = \sqrt{1+\Theta}$	$\Theta \leqslant 1 \leqslant A$	$\alpha_m = -\frac{A}{2\,\Theta}$
10	II Max. α_n . .	$\nu_{01} < \nu_{N_2} < \nu_{02}$	$\Theta < \sqrt{\alpha_\infty} - 1$	—
		$\nu_{N_2} = 1 + \Theta$	$\Theta \leqslant 1$	$1 - \frac{2}{5}\frac{A}{\Theta}$
		$\nu_{N_2} = 1 + \Theta$	$\Theta \leqslant 1 \leqslant A$	$-\frac{2}{5}\frac{A}{\Theta}$
11	II Nullwert α .	ν_{02} nach (18)	$\Theta < \sqrt{\alpha_\infty} - 1$	0
		$\nu_{02} = \sqrt{\alpha_\infty - 2\,\Theta^2}$	$\Theta \leqslant A \geqslant 1$	0
12	II Min. α_n . .	ν_{n_2}	Unbegrenzt	—
		$\nu_{n_2} = \nu_{02}$	$\Theta \leqslant A \geqslant 1$	0
13	Min. α_k	$\nu_k \nless \nu_{n_2}$	Unbegrenzt	—
		$\nu_k = \nu_{n_2} = \nu_{02}$	$\Theta \leqslant A \geqslant 1$	0
		$\nu_k = 1{,}6776\,\Theta$	$\Theta \geqslant 1$	$1 - 0{,}2625\,\frac{A}{\Theta^2}$
14	Höchste Frequenz	∞	Unbegrenzt	1

ν, α, β', r, β'_n, β'_k, α_k und α_n.

β'	r	β'_n	β'_k	α_k	α_n
$\frac{A\theta\nu}{\theta^2\nu^2+(1-\nu^2)^2}$	$\sqrt{\alpha^2+\beta'^2}$	$r+\alpha$	$r-\alpha$	$r+\beta'$	$r-\beta'$
0	$\alpha_\infty=1+A$	$2\alpha_\infty$	0	$\alpha_\infty=1+A$	$\alpha_\infty=1+A$
—	—	—	—	—	α_{N_1}
$\frac{1}{5}\frac{A}{\theta}$	$0{,}447\frac{A}{\theta}$	$0{,}847\frac{A}{\theta}$	$0{,}047\frac{A}{\theta}$	$0{,}647\frac{A}{\theta}$	$\alpha_{N_1}=0{,}247\frac{A}{\theta}$
—	—	—	—	α_K	—
$\beta'\cong\beta'_{Max}$	—	—	—	$\alpha_K\simeq 2\beta'_{Max}$	—
$0{,}433\,A=\alpha_n$	$0{,}866\,A$	$1{,}616\,A$	$0{,}116\,A$	$\alpha_K=3\beta'=1{,}3\,A$	$0{,}433\,A=\beta'$
$\frac{A}{\theta}\frac{\sqrt{1-\theta}}{2-\theta}$	—	—	—	—	—
β'_{Max}	—	—	—	—	—
$\beta'_{Max}=\frac{A}{\theta}\left(1+\frac{\theta^2}{16}\right)$	—	—	—	—	--
$\beta'_{Max}=0{,}495\,A$	—	—	—	—	—
$\frac{A}{\theta}$	$\sqrt{\frac{A^2}{\theta^2}+1}$	$r+1$	$r-1$	$r+\frac{A}{\theta}=\frac{1}{\alpha_n}$	$r-\frac{A}{\theta}=\frac{1}{n_k}$
β'_{01}	β'_{01}	β'_{01}	β'_{01}	$2\beta'_{01}$	α_{n_1}
$\frac{A}{\theta}-\frac{A\theta}{2(A-\theta^2)}$	β'	β'	β'	$2\beta'$	α_{n_1}
—	—	—	—	—	α_{n_1}
$\frac{A}{\theta}-\frac{A\theta}{2(A-\theta^2)}$	β'	β'	β'	$2\beta'$	$\mu_{n_1}=\frac{\varepsilon^2\varrho'}{2\sigma'^2}$
$\frac{A}{\theta}\frac{\sqrt{1+\theta}}{2+\theta}$	—	—	—	—	—
$\frac{A}{2\theta}$	$0{,}707\frac{A}{\theta}$	$0{,}207\frac{A}{\theta}$	$1{,}207\frac{A}{\theta}$	$1{,}207\frac{A}{\theta}$	$0{,}207\frac{A}{\theta}$
—	—	—	—	—	α_{N_2}
$\frac{A}{5\theta}$	—	—	—	—	α_{N_2}
$\frac{A}{5\theta}$	$0{,}447\frac{A}{\theta}$	$0{,}047\frac{A}{\theta}$	$0{,}847\frac{A}{\theta}$	$0{,}647\frac{A}{\theta}$	$\alpha_{N_2}=0{,}247\frac{A}{\theta}$
β'_{02}	β'_{02}	β'_{02}	β'_{02}	$2\beta'_{02}$	$\mu_{n_2}=\frac{\varepsilon^2\varrho'}{2\sigma'^2}$
$\frac{\theta}{\sqrt{\alpha_\infty}}$	$\frac{\theta}{\sqrt{\alpha_\infty}}$	$\frac{\theta}{\sqrt{\alpha_\infty}}$	$\frac{\theta}{\sqrt{\alpha_\infty}}$	$\frac{2\theta}{\sqrt{\alpha_\infty}}=\alpha_{km}$	$\mu_{n_2}=\frac{\varepsilon^2\varrho'}{2\sigma'^2}$
—	—	—	—	—	α_{n_2}
$\frac{\theta}{\sqrt{\alpha_\infty}}$	$\frac{\theta}{\sqrt{\alpha_\infty}}$	$\frac{\theta}{\sqrt{\alpha_\infty}}$	$\frac{\theta}{\sqrt{\alpha_\infty}}$	$\frac{2\theta}{\sqrt{\alpha_\infty}}=\alpha_{km}$	$\mu_{n_2}=\frac{\varepsilon^2\varrho'}{2\sigma'^2}$
—	—	—	—	α_{km}	—
$\frac{\theta}{\sqrt{\alpha_\infty}}$	$\frac{\theta}{\sqrt{\alpha_\infty}}$	$\frac{\theta}{\sqrt{\alpha_\infty}}$	$\frac{\theta}{\sqrt{\alpha_\infty}}$	$\alpha_{km}=\frac{2\theta}{\sqrt{\alpha_\infty}}$	$\mu_{n_2}=\frac{\varepsilon^2\varrho'}{2\sigma'^2}$
$0{,}1565\frac{A}{\theta^2}$	α	2α	$\frac{\beta'^2}{2\alpha}$	$\alpha_{km}=1-0{,}106\frac{A}{\theta^2}$	$1-0{,}419\frac{A}{\theta^2}$
0	1	2	0	1	1

In dieser Arbeit halten wir uns an die letztere Theorie, die die Bewegung der magnetischen Zentren nach dem Gesetz der quasielastischen und quasiviskosen Kraft voraussetzt. Diese Theorie ist der gewöhnlichen Theorie der optischen Dispersion und Absorption ähnlich. Sie ergibt für α und β' die Werte:

$$\alpha = 1 + \sum 4\pi a_h \quad \text{und} \quad \beta' = \sum \beta'_h; \tag{15}$$

hier bedeutet a_h den partiellen Polarisationskoeffizienten und β'_h die partielle Aufspeicherung. (15) ergibt für eine Gattung ($h = 1$) von schwingenden Zentren:

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= 1 + (\alpha_\infty - 1)\frac{1-\nu^2}{\Theta^2\nu^2 + (1-\nu^2)^2}, \\ \beta' &= (\alpha_\infty - 1)\frac{\Theta\nu}{\Theta^2\nu^2 + (1-\nu^2)^2}, \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

wobei α_∞ der Wert des Induktionskoeffizienten (ε oder μ) bei $\lambda = \infty$ ist; ν ist die relative Frequenz, gleich $T_0/T = \lambda_0/\lambda$, T_0 die Eigenperiode und Θ das Maß der Reibung: bei $\Theta = 2$ werden die freien Eigenschwingungen aperiodisch. Die Größe $\alpha_\infty - 1$ werden wir durch A bezeichnen. Jetzt, wo das Gesetz der Abhängigkeit von der Periode T für die Größen α und β' gegeben ist, können wir die Abhängigkeit von der Frequenz der Größen $r \pm \alpha$ und $r \pm \beta'$, die mit den Formeln (8) bis (12) den Brechungskoeffizienten und den Absorptionskoeffizienten bestimmen, studieren. In der vorstehenden Tabelle sind die verschiedenen Werte ν gegeben, die den Maximis, Minimis, Nullwerten und verschiedenen anderen besonderen Werten von μ_n, μ_k, σ'_n, σ'_k, μ und ϱ' entsprechen. Hier sind auch diese besonderen Werte selbst gegeben.

Anmerkungen zur Tabelle. Das erste Maximum α_{N_1} liegt bei $\Theta < 0{,}364$, wenn A groß ist; wenn A klein ist, nur bei $\Theta < 1 - \frac{1}{\sqrt{2}}$ oder bei $\Theta < 0{,}293$.

$$\nu_{01}^2 = 1 + \frac{A - \Theta^2}{2}\left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{2\Theta}{A - \Theta^2}\right)^2}\right]. \tag{17}$$

$$\nu_{02}^2 = 1 + \frac{A - \Theta^2}{2}\left[1 + \sqrt{1 - \left(\frac{2\Theta}{A - \Theta^2}\right)^2}\right]. \tag{18}$$

Infolge der Kompliziertheit der Ausdrücke $r \pm \alpha$ und $r \pm \beta'$ kann man die genannten besonderen Werte von ν nur in einzelnen Fällen ermitteln. Einige Fälle für $r \pm \alpha$ kann man bei Kayser[1]) finden.

[1]) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie 4, 399, 1908.

Fig. 5. Kurve R: Mitschwingung von elektrischen oder magnetischen Zentren; Kurve α: von ihr bedingte Induktionskoeffizienten ε_h oder μ_h; $\beta' = 2\beta T$: von ihr bedingte Aufspeicherung σ'_h oder ϱ'_h; δ_P die Verzögerung der Zentren und der Polarisation gegen die Feldstärke; δ_C die Verzögerung der Induktion D oder B gegen die Feldstärke; Kurve r stellt den totalen Induktionskoeffizienten $r_h = \sqrt{\alpha^2 + \beta'^2}$ dar; Kurve $r + \alpha$ gibt den Verlauf von $2n^2$ und $r - \alpha$ den Verlauf von $2k^2$ in Dielektricis; $r - \beta' = \mu_n$ und $r + \beta' = \mu_k$ mit σ' bedingen den Verlauf von $2n^2$ und $2k^2$ in ferromagnetischen Metallen.

Der Verlauf der betreffenden Werte ist in Fig. 5 gegeben. Hier sind auch die Größen δ_C [siehe (2)] und $\delta_P = \frac{\beta'}{\alpha - 1}$ gegeben. Die Amplituden der Zentren und der Polarisation P sind durch die Kurve R dargestellt, deren Ordinaten $4\pi P = \sqrt{(\alpha - 1)^2 + \beta'^2}$ sind. Das Maximum von R liegt bei $\nu_R = \sqrt{1 - \frac{\Theta^2}{2}}$, das Maximum von δ_C bei ν_Δ, das aus der Gleichung zu bestimmen ist:

$$6\,\nu_\Delta^2 = \alpha_\infty + 1 - \Theta^2 + \sqrt{(\alpha_\infty + 1 - \Theta^2)^2 + 12\,\alpha_\infty}\,.$$

§ 4. Die Ermittlung der Charakteristika der magnetischen Spektra. Wie wir weiter sehen werden, erhalten wir unvermittelt aus den Beobachtungen die Werte μ_n und μ_k. Entsprechen diese Werte einer gewissen Periode T, so können wir nach (14) finden:

$$\mu = \sqrt{\mu_k\,\mu_n}, \tag{19}$$

$$\varrho = \frac{\mu_k - \mu_n}{4\,T}. \tag{20}$$

In dem Gebiet zwischen zwei tiefen Minimis von μ_n (s. Fig. 5) ist die Wurzel mit dem negativen Vorzeichen zu nehmen.

Kennen wir die Werte μ_n und μ_k für ein bestimmtes Wellenintervall, so besitzen wir nach (19) und (20) auch die magnetischen Spektra von μ und ϱ. Sind die Banden von μ und ϱ der einzelnen Zentren voneinander getrennt, so können wir mit den Beziehungen (15) und nach den Eigenschaften der Kurven μ und ϱ [siehe (16) und die Tabelle] die Charakteristika von einzelnen Zentren, d. h. die Eigenwellenlänge λ_0, μ_∞ und Θ, genau bestimmen. Die zu diesem Zweck brauchbaren Formeln sind die folgenden.

μ-Spektrum.

$$\lambda_0^2 = 2\,\frac{\lambda_m^2\,\lambda_M^2}{\lambda_m^2 + \lambda_M^2}, \tag{21}$$

wobei

$$\lambda_m = \frac{\lambda_0}{\nu_m}, \qquad \lambda_M = \frac{\lambda_0}{\nu_M}.$$

$$\Theta = \frac{\nu_m^2 - \nu_M^2}{2}; \tag{22}$$

$$\mu_\infty = 1 + \frac{4 - \Theta^2}{4} \cdot \Theta(\mu_M - \mu_m). \tag{23}$$

$$\mu_\infty - 1 = \mu_{Sh} - \mu_{S(h-1)}, \tag{24}$$

wobei μ_{Sh} und $\mu_{S(h-1)}$ die annähernd konstanten Werte der Permeabilität hier und an der anderen Seite der Bande μ darstellen.

ϱ-Spektrum. λ_0 ist die Abszisse des Maximums ϱ_M.

$$\Theta = \frac{\nu'' - \nu'}{\sqrt{\frac{\varrho_M}{\varrho} - 1}}, \tag{25}$$

wobei ν'' und ν' die relativen Frequenzen sind, die an der rechten und linken Seite des Maximums ϱ_M liegen und bei denen die Leitfähigkeit die gleichen Werte ϱ hat. Falls $\varrho = \frac{\varrho_M}{2}$, so schreiben wir

$$\Theta = \nu''_{0,5} - \nu'_{0,5}. \tag{26}$$

Ferner

$$\mu_\infty = 1 + 2\,T_0\,\varrho_M\,\Theta; \tag{27}$$

$$\mu_\infty = 1 + \frac{4}{\pi}\int_0^\infty \varrho\, d\,T\ ^{1)}. \tag{28}$$

Besitzen wir die μ_k- oder μ_n-Spektra allein, so sind die so einfachen Berechnungen nur in einzelnen Fällen ausführbar[2]). Die folgenden Rechnungsregeln setzen voraus, daß $\Theta \ll \mu_\infty - 1 \gg 1$ ist, und daß wir die Zentren von einer einzelnen Gattung haben.

μ_k-Spektrum.

$$\lambda_0 < \lambda_K, \tag{29}$$

wobei λ_K dem Maximum μ_K entspricht. Bei $\Theta < 0,1$ können wir für λ_0 genauer schreiben:

$$1 - \frac{\Theta}{2} < \frac{\lambda_0}{\lambda_K} < 1 - \frac{\Theta^2}{8}. \tag{30}$$

$$\Theta = 2\,\frac{\left(\frac{\lambda_K}{\lambda_k}\right)^2 - 1}{\mu_K}; \tag{31}$$

$$\Theta = 2\,\frac{\nu_K^2 - 1}{\mu_K}; \tag{32}$$

$$\Theta = \nu''_{0,6} - \nu'_{0,6}; \tag{33}$$

---

1) Dies Gesetz wurde für die optische Absorption von T. Krawetz (Absorption in Lösungen gefärbter Stoffe. Moskau 1912) gefunden. Entsprechend einer anderen für die optische Dispersionstheorie wichtige Formel von Krawetz finden wir, daß

$$\frac{m^2}{K} N = 6 \int_0^\infty \varrho\, dn$$

ist; dabei bedeutet n die Frequenz $1/T$. Diese Gleichung, ebenso wie (28), stimmt für N Magnetonen in 1 cm^3 von gleichem magnetischen Moment m und Trägheitsmoment K; T_0 und Θ können verschieden sein.

2) Für die Funktion $r \pm \varrho'$ gilt das gleiche, wie für die Funktion $r \pm \varepsilon$; über die letztere siehe Kayser, l. c.

wobei $\lambda_k = \frac{\lambda_0}{\nu_k}$, $\nu''_{0,6}$ und $\nu'_{0,6}$ die relativen Frequenzen bedeuten, bei denen $\mu_k = 0,6\,\mu_K$ ist.

$$\mu_\infty = \left(\frac{\lambda_K}{\lambda_k}\right)^2 = \nu_k^2. \tag{34}$$

$$\mu_\infty = 1 + \frac{\Theta\,\mu_K}{2 + \frac{\Theta^2}{8}}. \tag{35}$$

μ_n-Spektrum. Bei $\Theta < 0,293$ existiert das Maximum μ_{N_1} immer; λ_0 ist ungefähr die Abszisse λ_{n_1} des ersten Minimums μ_{n_1}. Wir haben noch:

$$\lambda_0 = 2\,\frac{\lambda_{N_1} \cdot \lambda_{N_2}}{\lambda_{N_1} + \lambda_{N_2}}; \tag{36}$$

$$\Theta = \frac{\nu_{N_2} - \nu_{N_1}}{2}; \tag{37}$$

$$\mu_\infty = 1 + \Theta\,\frac{\mu_{N_1} + \mu_{N_2}}{0,494}; \tag{38}$$

$$\mu_\infty = \left(\frac{\lambda_{n_1}}{\lambda_{n_2}}\right)^2. \tag{39}$$

s'-Spektrum. Der Ausdruck für den Absorptionskoeffizienten in (5) mit dem Wert von k aus (11) ergibt:

$$k' = \frac{2\pi k}{\lambda} = 2\pi \sqrt{\frac{\sigma}{c}} \cdot \sqrt{\frac{\mu_k}{\lambda}}. \tag{40}$$

Den Faktor $\sqrt{\frac{\mu_k}{\lambda}}$ wollen wir durch s' bezeichnen. Diese Größe hat für eine Gattung der vibrierenden Zentren einen in Fig. 6 gezeigten Verlauf (Abszisse: $\lg_{10}\lambda$). Aus der Konstruktion derartiger Kurven geht hervor, daß die Größe s' bei nicht allzu großen Θ ein Maximum S hat, das immer bei $\lambda = \lambda_0$ liegt. Das Minimum s liegt bei $\lambda_s = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\mu_\infty}}$. Daraus ist leicht zu ersehen, daß

Fig. 6.
Absorptionsbande im ferromagnetischen Metall.

$$\mu_\infty = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_s}\right)^2. \tag{41}$$

Die Ordinaten der punktierten Kurven stellen die Werte $\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$ dar. Es ist klar, daß μ_k bei λ_0, die wir durch μ_S bezeichnen wollen, gleich

$$\mu_S = \left(\frac{S}{l}\right)^2 \tag{42}$$

ist. Es folgt aus (16), daß bei $\nu = 1$ auch $\mu = 1$ und $\varrho' = \frac{\mu_\infty - 1}{\Theta}$ ist. Wir erhalten nach (14)

$$\mu_S = \frac{\mu_\infty - 1}{\Theta} + \sqrt{\left(\frac{\mu_\infty - 1}{\Theta}\right)^2 + 1},$$

woraus

$$\Theta = 2\,\frac{\mu_\infty - 1}{\mu_S - \frac{1}{\mu_S}}, \tag{43}$$

oder, auf Grund von (41) und (42),

$$\Theta = 2\,\frac{\left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{\bar{S}}}\right)^2 - 1}{\left(\frac{S}{l}\right)^2 - \left(\frac{l}{S}\right)^2}. \tag{44}$$

So kann man nach der Form der s'-Kurve die Werte von λ_0, Θ und μ_∞ bestimmen.

Aus (43) können wir noch folgendes finden:

$$\varrho_{\max} = \frac{\mu_\infty - 1}{2\,\Theta\,T_0} = \frac{\mu_S - \frac{1}{\mu_S}}{T_0} = c\,\frac{S^2 - \frac{1}{S^2\lambda_0^2}}{4}. \tag{45}$$

Bei großen Werten von $S\lambda_0$ erhalten wir:

$$\varrho_{\max} = c\left(\frac{S}{2}\right)^2. \tag{46}$$

§ 5. Die experimentelle Ermittlung der magnetischen Spektra. Zur Bestimmung von μ_k und μ_n kann man optische und magnetoelektrische Methoden benutzen.

A. Optische Methoden. a) Die erste Methode ist auf der Messung des Reflexionskoeffizienten $\mathfrak{R}$ der elektromagnetischen Wellen von glatten ebenen Oberflächen begründet. Für die normale Reflexion haben wir für $\mathfrak{R}$ den Ausdruck:

$$\mathfrak{R} = \frac{r_e + r_m - 2\sqrt{n^2 + \varrho'\sigma'}}{r_e + r_m + 2\sqrt{n^2 + \varrho'\sigma'}}, \tag{47}$$

wobei $r_e = \sqrt{\varepsilon^2 + \sigma'^2}$ und $r_m = \sqrt{\mu^2 + \varrho'^2}$ sind. Diese Formel umfaßt alle möglichen Fälle.

Für durchsichtige Körper haben wir die bekannte Formel:

$$\mathfrak{R} = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2.$$

Für ferromagnetische Metalle in Hertzschen und ultrahertzschen Wellen bekommen wir:

$$\mathfrak{R} = 1 - 2\sqrt{\frac{\mu_k}{\sigma T}}. \tag{48}$$

Aus der Untersuchung von Hagen und Rubens [1]) geht hervor, daß in den Wärmewellen von 10 μ und länger für magnetische und unmagnetische Metalle die Formel gilt:

$$\mathfrak{R} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\sigma T}}. \tag{49}$$

Das heißt, daß in diesem Gebiet der Perioden die Permeabilität μ_k aller Metalle gleich 1 ist.

b) Die zweite Methode besteht in der Messung des Reflexionskoeffizienten von Drahtgittern. Mißt man die Reflexion [2]) von Hertzschen Wellen von 3 bis 30 cm Länge von Eisen- und Nickeldrähten, so beobachtet man die Entstehung und Vergrößerung des Einflusses der magnetischen Eigenschaften bei der Vergrößerung der Wellenlänge, das sich in der Verkleinerung des Reflexionskoeffizienten $\mathfrak{R}$ der magnetischen Drähte im Vergleich mit den unmagnetischen von gleichem Widerstand äußert.

B. Magnetelektrische Methoden. Diese Methoden sind auf der Beobachtung des Verhaltens eines ferromagnetischen Zylinders begründet, den man parallel dem magnetischen oder dem elektrischen Vektor des elektromagnetischen Feldes aufstellt. Im ersten Falle spricht man von elektrischen Wirbelströmen, die das Eindringen bis zur Drahtachse der Magnetisierung verhindern, im zweiten von magnetischen Wirbelströmen, die das Eindringen bis zur Drahtachse des elektrischen Stromes verhindern.

In beiden Fällen haben wir es mit der Hautwirkung zu tun, die nichts anderes darstellt, als das Eindringen einer sich stark absorbierenden elektromagnetischen Welle in den Draht. Bei den großen Frequenzen ist infolge des großen Wertes des Brechungskoeffizienten n die in den Zylinder eindringende Hertzsche Welle λ' sehr kurz, von der Größenordnung von einigen Mikron. Falls der Drahtradius $R \gg \lambda'$ ist, kann man das Eindringen einer Welle in einen Zylinder als das Eindringen einer ebenen Welle durch die ebene Oberfläche eines Körpers betrachten.

---

1) E. Hagen und H. Rubens, Ann. d. Phys. **11**, 873, 1903.

2) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. **45**, 133, 1914.

In diesem Falle gilt die Gleichung (5), woraus folgt, daß die Amplitude auf dem Wege

$$\bar{\bar{Z}} = \frac{1}{\bar{\bar{k}}'} = \frac{c}{2\pi}\sqrt{\frac{T}{\sigma\mu_k}} = \bar{\bar{Z}}' \tag{50}$$

bis zu $1/e = 0{,}37\ldots$ abnimmt.

a) Ist der ferromagnetische Zylinder dem sinusoidalen magnetischen Wechselfeld parallel, so ist der magnetische Induktionsfluß φ in einer Oberflächenschicht von der Dicke $\vartheta z'$ verteilt, wo ϑ der Eins nahe kommt. Der Fluß ist $\varphi = \mu_1 H . 2\pi R \vartheta z'$; wir können das der Größe $\bar{\mu} H \pi R^2$ gleich machen, wobei $\bar{\mu}$ eine scheinbare mittlere Permeabilität des Zylinders bedeutet. Daraus folgt

$$\bar{\mu} = \frac{2 z' \vartheta \mu_1}{R}.$$

Die strengen Berechnungen von Wwedensky ergeben für $\vartheta\mu_1$ den Wert $\mu/2$; da $\mu^2 = \mu_n \mu_k$ [siehe (19)], so finden wir:

$$\bar{\mu} = \frac{c}{2\pi R}\sqrt{\frac{T\mu_n}{\sigma}}. \tag{51}$$

Unter der Wirkung des magnetischen Feldes H fließt in dem Zylinder der magnetische Strom von der Dichte ϱH, der die Entwicklung der magnetischen Wärme in einem Drahtelement

$$W_m = \varrho H^2 dt \frac{\text{Erg}}{\text{cm}^3}$$

hervorruft. Fügen wir dazu noch die elektrische Wärme der elektrischen Wirbelströme hinzu, so werden wir einen etwas größeren Wert $\varrho_1 H^2 dt$ erhalten, so daß $\varrho_1 > \varrho$ ist.

In 1 cm der Drahtlänge entwickelt sich die Wärmemenge

$$W = 2\pi R \vartheta z' \varrho_1 H_e^2 \frac{\text{Erg}}{\text{sec}},$$

wobei $H_e = H_0/\sqrt{2}$ den Effektivwert des Feldes bedeutet. Die Theorie ergibt, daß

$$\vartheta\varrho_1 = \frac{1}{2}\left(\varrho + \sqrt{\varrho^2 + \frac{\mu^2}{4T^2}}\right) = \frac{\mu_k}{4T};$$

wir finden daraus für W:

$$W = H_e^2 \frac{cR}{4}\sqrt{\frac{\mu_k}{\sigma T}}. \tag{52}$$

b) Ist ein Zylinder dem elektrischen sinusoidalen Wechselfeld parallel, so verursacht die eindringende elektromagnetische Welle einen der Zylinderachse parallelen elektrischen Wechselstrom i, der von der Entwicklung der elektrischen und magnetischen Wärme begleitet ist,

$$W_e + W_m = i_e^2 r',$$

wo r' den Widerstand für Wechselstrom von 1 cm der Drahtlänge bedeutet. Nehmen wir den Zylinder wieder einem Rohr ähnlich an, so werden wir finden

$$r' = \frac{1}{2\,\pi R\,\vartheta\,z'\,\sigma_1};$$

hier ist σ_1 der reziproke Wert des spezifischen Widerstandes, in welchem die Wärme der magnetischen Wirbelströme vorhergesehen ist. Die strenge Theorie ergibt für $\vartheta\,\sigma_1$ den Wert σ, so daß

$$r' = \frac{1}{c\,R}\sqrt{\frac{\mu_k}{\sigma\,T}}. \qquad (53)$$

Die innere Selbstinduktion L_i kann man wie für einen röhrenförmigen Leiter berechnen. Für den letzteren haben wir [1])

$$L_i = \frac{2}{3}\,\frac{\delta}{R}\,\mu,$$

wenn δ die Wanddicke bedeutet. Da $\delta = \vartheta\,z'$ ist, so finden wir

$$L_i = \frac{2\,z'}{3\,R}\,\vartheta\,\mu.$$

Aus der Theorie folgt bei der Voraussetzung der magnetischen Leitfähigkeit ϱ für $\vartheta\,\mu$ der Wert $\frac{3}{2}\,\mu$; es ergibt sich

$$L_i = \frac{c}{2\,\pi R}\sqrt{\frac{T\,\mu_n}{\sigma}}. \qquad (54)$$

Natürlich versagen die einfachen Formeln (51) bis (54), wenn R nicht mehr viel größer als $\overline{\overline{Z'}}$ wird [2]).

Erhalten wir nach der einen oder anderen Methode für verschiedene λ die Koeffizienten μ_n und μ_k, so können wir mittels (19) und (20) auch μ und ϱ finden und die magnetischen Spektra $\mu = f(\lambda)$ und $\varrho = f(\lambda)$ bekommen. Nach den Regeln des § 4 können wir die Charakteristiken λ_0, Θ und μ_∞ finden.

Der Fall a) ist verwirklicht, wenn man in eine Spule, die von einem Wechselstrom durchflossen ist, einige gerade ferromagnetische Drähte hineinbringt. Die Messung der Änderung der Selbstinduktion der Spule und der Absorption der Energie [Formeln (51) und (52)] ergibt μ_n und μ_k (Wwedensky und Theodortschik).

Der Fall b) ist verwirklicht, erstens wenn man die Fortpflanzung der elektrischen Wellen an Drähten untersucht. Der Absorptionskoeffizient der Wellen γ ergibt r' und folglich μ_k, die Wellengeschwindig-

---

1) J. C. Maxwell, Lehrb. d. Elektr. u. Magn., deutsch von B. Weinstein, 2. Bd., 1883, S. 390. Auch P. Drude, Physik d. Äthers, 1912, S. 335.

2) Über die Formeln (51) und (54) siehe auch R. Gans und R. G. Logarte, l. c. Ähnliche Formeln für kleine Frequenzen erhält auch L. Truxa, l. c., wenn er die Verzögerung, die von statischer Hysteresis verursacht ist, in Rechnung zieht.

keit L_i und folglich μ_n, Formeln (53) und (54) [John[1]), Arkadiew, Kartschagin, Wuckel[2])].

Zweitens haben wir den Fall b) bei der Messung der Dämpfung und der Periode eines Schwingungskreises, der mit einem ferromagnetischen Draht geschlossen ist. Bjerknes[3]) und Gans und Loyarte haben die Dämpfung gemessen, die r', d. h. μ_k ergibt; Battelli und Magri haben L_i, folglich μ_n bestimmt; in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit hat Nikitin die beiden Größen ermittelt.

Drittens haben wir den Fall b) bei der Messung der Erwärmung eines Drahtes mit einem Wechselstrom; diese Methode ergibt nur μ_k allein [Klemenčič, Zenneck[4]), Cardani, Wwedensky u. Theodortschik].

Da die Werte μ, ϱ, λ_0, Θ und μ_∞ am einfachsten nach den Paaren der konjugierten Werte μ_k und μ_n bestimmt werden können, so müßte man bei jeder Untersuchung der magnetischen Spektren immer die beiden Werte der scheinbaren Permeabilität μ_n und μ_k ermitteln. Leider machte man das bei den bisher ausgeführten Messungen nur selten und unvollständig. Nur in der Arbeit von Kartschagin und besonders in den noch nicht veröffentlichten Untersuchungen von Wwedensky und Theodortschik [Methode a)] und Nikitin (Thomsonscher Schwingungskreis aus Kupfer- und Eisendraht) haben wir die Beispiele einer systematischen Ermittlung der beiden Größen.

Die Größe $\mu_k - \mu_n$ muß nach (20) und nach der Forderung der Theorie der viskoso-elastischen Bewegung der magnetischen Zentren immer positiv sein. In der Tat habe ich nach der Absorption der Wellen ($\lambda = 10{,}63$ cm) an Drähten im Jahre 1911 (l. c.) für Eisendraht von 0,201 mm Durchmesser $\mu_k = 51$ gefunden; nach der Wellenlänge λ' ($\lambda' = 10{,}48$) erweist sich $\mu_n = 25$; daraus $\varrho' = +13$. In Eisendraht von 0,026 mm ist $\mu_k = 43$, $\mu_n = 32$, $\varrho' = 5{,}5$. In einem Stahldraht von 0,187 mm wurde bei der Wellenlänge $\lambda = 72{,}7$ cm $\mu_k = 108$, $\mu_n = 95$, $\varrho' = 6{,}5$. Dasselbe finden wir in den Resultaten von Wwedensky und Theodortschik und Nikitin. In der Arbeit von Kartschagin aber treffen wir Ausnahmen, die vielleicht durch Beobachtungsfehler oder verschiedene Feldstärke bei der Messung von γ und λ' erklärt werden können.

Moskau, Magn. Lab., I, Univ. u. Elekt. Prüfungsinst., 18. Juni 1924.

[1]) Ch. E. Saint-John, Phil. Mag. (5) **38**, 425, 1894; **39**, 297, 1895.
[2]) G. Wuckel, Ann. d. Phys. **73**, 427, 1924.
[3]) V. Bjerknes, Wied. Ann. **48**, 592, 1893.
[4]) J. Zenneck, Elektromagnetische Schwingungen, 1905, S. 416.

Zur Härteverteilung der gestreuten Röntgenstrahlen.

Von **Friedrich Dessauer** und **Richard Herz** in Frankfurt a. M.

Vorläufige Mitteilung.

(Aus dem Universitätsinstitut für physikalische Grundlagen der Medizin in Frankfurt a. M.)

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juli 1924.)

Eine Apparatur wird beschrieben zur Messung des Compton-Debye-Effektes, welche in einer einzigen Messung die Strahlenhärte in beliebigen Richtungen gleichzeitig liefert. Sie beruht auf photometrischer Absorptionsanalyse und gleichzeitiger Eichung der Schwärzungen. Die bisherigen Ergebnisse bestätigen den Compton-Effekt.

In der letzten Zeit ist die auch für die Atomphysik wichtige Frage der Härteverteilung zerstreuter Röntgenstrahlen durch verschiedene Arbeiten, insbesondere von Debye[1]) und A. H. Compton[2]) behandelt worden. Nach diesen Arbeiten erfolgt eine Änderung der Wellenlänge

$$\delta\lambda = \lambda_\varphi - \lambda_0 = \gamma(1 - \cos\varphi),$$

wobei

$$\gamma = \frac{h}{m \,.\, c} = 0{,}0242 \,.\, 10^{-8}\,\mathrm{cm}\ ^{3})$$

bedeutet, welche im Umkreis um einen Streukörper abhängig ist von dem Winkel zwischen der Richtung des Primärstrahles und der Richtung des gestreuten Strahles, dagegen nicht abhängig von der Wellenlänge. Die Comptonschen Experimentaluntersuchungen bestätigen im ganzen die Theorie. Die Versuche, welche Compton mit verschiedenen Wellenlängen, sowohl ionometrisch wie spektrographisch, in verschiedenen Streumedien gemacht hat, sind sehr mühsam. Sie leiden an dem Nachteil, daß in verschiedenen Richtungen zum Streukörper nacheinander selbständig gemessen werden muß, daß also die Bedingung der Erregung der Röntgenröhre und alle Begleitumstände während langer Meßreihen konstant gehalten werden müssen, was durch die geringe in irgend einem Punkte des Streufeldes durch die Streuung selbst zur Verfügung gestellte Energie noch weiter erschwert wird.

Zweck der nachfolgenden Darstellung ist es, eine vorläufige Mitteilung über eine Versuchsanordnung und einige damit erzielten Meßergeb-

---

[1]) Phys. ZS. **24**, 161, 1923, Nr. 8.

[2]) Phil. Mag. **46**, 897, 1923, November.

[3]) λ_0 = Primärwellenlänge, λ_φ = Wellenlänge des gestreuten Strahles im Winkel φ, h = Plancksches Wirkungsquantum, m = Masse des Elektrons, und c = Lichtgeschwindigkeit.

nisse zu machen, welche die Untersuchung experimentell sehr erleichtern und beschleunigen. Die Messungen sind vom zweitgenannten von uns gemacht und bilden dessen Dissertationsthema. Eine später folgende Arbeit wird weitere Angaben über die Meßergebnisse, speziell auch mit monochromatischer Strahlung enthalten.

1. Beschreibung der Apparatur.

Die Meßapparatur besteht aus einem röntgenlichtdicht abgeschlossenen kreisförmigen Bleigefäß von 30 cm Durchmesser und 8 cm Höhe und einer

Fig. 1.

Wandstärke von 4 mm (Fig. 1). Im Zentrum dieses Gefäßes befand sich als Streukörper eine Kugel *a* aus Paraffin (z. B. 2,5 cm Durchmesser), die auf einer wenig (z. B. 3 mm) in sie eingreifenden Holzstange ruht. Rings um die Kugel sind, wie aus der Figur ersichtlich, eine Anzahl konzentrischer Kreisringe aus 4 mm starken Bleiwänden von ebenfalls 8 cm Höhe angebracht. Die primäre Röntgenstrahlung, welche durch eine Anzahl von kreisförmigen Öffnungen *b* von je 5 mm Durchmesser zu einem annähernd parallelen Strahlenbündel ausgeblendet wird, trifft auf das Zen-

trum der Kugel und wird von dort räumlich nach allen Richtungen gestreut. Radial vom Kugelmittelpunkt werden in Abständen von 30 zu 30⁰ Strahlenbündel von 8 mm Durchmesser ausgeblendet. Zwischen der äußersten *c* und der zweitletzten Bleiwand *d* wird ein photographischer Film *e* (Agfa-doppelseitig begossener Röntgenfilm von 60 cm Länge und 3,5 cm Breite) eingeschoben. Die zweitletzte Wand *d* sitzt beweglich im Bleikasten und ist durch einen Arm *f* drehbar angeordnet. Der Arm endet in einer vertikal nach unten gerichteten Spitze *g*, die als Zeiger auf einer Skale verschoben werden kann. Diese Wand *d* hat rechteckige Ausschnitte, und zwar für jeden Winkel von 30 zu 30⁰, so daß die Kante eines Ausschnittes bei Drehung der Wand aus den Diaphragmen Kreissegmente von beliebiger Größe auszuschneiden vermag. Und zwar werden durch eine Drehung von den auf dem Film in verschiedenen Richtungen auftreffenden kreisförmigen Strahlenbündeln Streifen von gleicher Breite ausgeschnitten. Der Film *e* selbst liegt lichtdicht in einem schwarzen Papierumschlag, der auf einer kreisförmig gebogenen Blechwand aufgeklebt (auf der Figur nicht sichtbar) und an den Strahlen auftreffenden Stellen rechteckig ausgeschnitten ist, um Störung durch Strahlung des Bleches zu vermeiden. Durch das 0,25 mm starke schwarze Papier war der Film vor Elektronenemission der Wände geschützt. Mit einem geeigneten Holzring war es möglich, den Film an die Wand *d* mit ihren rechteckigen Ausschnitten leicht anzudrücken, damit die auf der Emulsion entstehenden Schwärzungen keine verwaschenen Grenzen erhalten. Da es sich nun bei vorliegender Methode um eine Absorptionsmessung handelt, wurde zwischen die Wände *h* und *i* ein Filter *k* aus Aluminium von jeweils verschiedener Stärke eingesetzt, das die kreisförmigen Diaphragmen zur Hälfte bedeckt.

Auf diese Weise war es möglich, die zu messenden Streustrahlenbündel zwecks Absorptionsanalyse in jeder Richtung zur Hälfte mit dem Meßfilter zu bedecken. Um ungewollte Strahlung zu vermeiden, konnten während der Expositionszeit die nach außen zu Zentrierungszwecken offenen Blenden durch eine ebenfalls 4 mm starke Bleiwand verschlossen werden. Der ganze Bleikasten hat einen abnehmbaren Bleideckel.

2. Gang der Messung.

Für eine Aufnahme ist wegen der geringen Streuintensität, welche aber dann für alle Winkel zugleich das Resultat liefert, für die verwandte Spannung von etwa 55 $kV_{eff.}$ und für 10^{-3} Amp. eine etwa zehnstündige Expositionszeit notwendig. Da die Abhängigkeit der Schwär-

zung der photographischen Emulsion von der Wellenlänge der Strahlung nicht bekannt ist, muß in jedem Winkel eine empirische Schwärzungsskale angefertigt werden, um für jede Richtung der Messung gesondert die Abhängigkeit der Schwärzung von der eingestrahlten Energie zu bestimmen. Diese Eichung geschieht auf folgende Weise gleichzeitig mit der Messung selbst, und zwar ist es nötig, für jeden Winkel wegen der verschiedenen Strahlenhärten die Schwärzungen besonders zu eichen. Man läßt zunächst die parallelen Streustrahlbündel in den verschiedenen Richtungen ganz auf den Film auftreffen und dreht dann in Zeitabständen von je 100 Minuten den Arm *f* des Bleiringes *d* einen Skalenteil weiter, so daß die dadurch auf dem Film erhaltenen Schwärzungen (Streifen von etwa 1,3 mm Breite) den verschiedenen Belichtungszeiten im Verhältnis 1:2:3... entsprachen. Fig. 2 deutet ein derartig erhaltenes Negativ schematisch an: Es entstehen 2 × 6 verschiedene Schwärzungen in jeder Richtung; die schwärzere Hälfte entspricht dem ungefilterten Teil der Strahlung, die hellere Hälfte dem gefilterten. In der Belichtungszeit unterscheidet sich ein Streifen von dem vorhergehenden immer um 100 Minuten [so daß sechs durchgehende Streifen (gefilterter und ungefilterter Teil) zusammen eine Expositionszeit von zehn Stunden ergeben]. Bei sorgsam konstant gehaltener Erregung der Röntgenröhre sind die eingestrahlten Energien der Belichtungszeit proportional. Die durchaus nicht proportionalen Schwärzungen — die außerdem von der Wellenlänge abhängen — sind damit alle auf einmal geeicht. Die natürlich viel kürzere Belichtung des Films mit dem Primärstrahl geschah bei vollkommener Abblendung der gestreuten Strahlung. Die Belichtungszeit für den Primärstrahl betrug insgesamt 105 Sekunden, für jeden Streifen fünf Sekunden mehr, anfangend mit fünf Sekunden. Während der zehnstündigen Expositionszeit mußten sowohl Röhrenstrom wie Röhrenspannung konstant gehalten werden. Infolge der am Tage auftretenden Netzschwankungen konnten die Messungen nur nachts unternommen werden. Die Versuche erfolgten jeweils in zwei Etappen zu je fünf Stunden. Die so erhaltenen Schwärzungen wurden mit einem Hartmannschen Mikrophotometer ausphotometriert. Folgendes Kurvenbild zeigt die Auswertung eines derartigen Schwärzungsbildes z. B. von dem Winkel 120° auf der linken Seite der Apparatur. Beide Kurven stellen also empirische Schwärzungsskalen für den gestreuten Strahl in der

Fig. 2.

Richtung 120° gegen die Richtung des Primärstrahles dar (Fig. 3): Die obere Kurve entspricht dem ungefilterten, die untere dem gefilterten Teil der Strahlung. Entnimmt man nun der gefilterten Kurve einige Punkte und sucht die zu ihnen gehörenden Abszissenwerte auf der ungefilterten Kurve, so erhält man diejenigen Expositionszeiten, die gleichen Schwärzungen entsprechen. Da der Abschwächungskoeffizient für Röntgenstrahlen durch die Formel

$$I_1 = I_0 \cdot e^{-\mu d}$$

bestimmt wird, lassen sich durch die bekannten Expositionszeiten (die den Intensitäten proportional sind) und die bekannte Schichtdicke des Filters beliebig viele Abschwächungskoeffizienten ermitteln, die für einen Winkel alle gleich sein müssen. Infolge einiger später zu besprechender Fehlerquellen finden jedoch experimentell Abweichungen bis zu max. 12 Proz. statt.

Fig. 3.

Die mittlere Abweichung ist etwa 2 Proz. Aus je sieben korrespondierenden Punktpaaren wurde der Abschwächungskoeffizient bestimmt. Der Mittelwert dieser sieben Abschwächungskoeffizienten wurde als Abschwächungskoeffizient in die von Richtmyer angegebene Gleichung für den Massenabschwächungskoeffizienten

$$\frac{\mu}{\varrho} = 14{,}45\,\lambda^3 + 0{,}15$$

eingesetzt. Aus dieser Gleichung wurde jeweils der Wert für λ ermittelt.

3. Fehlermöglichkeiten und ihre Vermeidung.

Als mögliche Fehlerquellen photographischer Methoden betrachtet man im allgemeinen [1]):

I. Chemische Einflüsse. 1. Chemische Zusammensetzung der Emulsion.

2. Chemische Zusammensetzung des Entwicklers.

3. Entwicklungstemperatur.

4. Entwicklungsdauer.

---

[1]) Glocker, Experimentelle Untersuchungen über die physikalischen Grundlagen der Röntgendiagnostik. Fortschritte auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen. Stuttgart 1922.

Nach den von dem zweitgenannten gemachten Beobachtungen treten hier noch folgende bemerkenswerte Einflüsse hinzu:

5. Gleichmäßiges Schütteln der Entwicklungsflüssigkeit während des Entwicklungsvorganges.

6. Gleichmäßiges Trocknen der Emulsion (speziell bei Filmen).

II. Strahlungseinflüsse. 1. Abhängigkeit der Schwärzung von der Wellenlänge bei konstanter Intensität

$$S = f(\lambda), \quad I = \text{const.}$$

2. Abhängigkeit der Schwärzung von der Intensität für konstante Expositionszeit

$$S = f(I), \quad t = \text{const}, \quad \lambda = \text{const.}$$

3. Abhängigkeit der Schwärzung von der Expositionszeit für konstante Intensität

$$S = f(t), \quad I = \text{const}, \quad \lambda = \text{const.}$$

Dadurch, daß nicht mehrere Filme miteinander verglichen werden müssen, um ein Meßresultat zu erhalten, sondern daß die ganze Messung mit einer einzigen Exposition auf einem einzigen Filmstreifen sich abspielt, sind die Fehlerquellen, die sich immer aus dem Vergleich mehrerer exponierter Filme zur Messung eines Effekts ergeben, wie alle die unter I. angeführten Punkte in ihrer Wirkung als Fehlerquellen, teils vollkommen, wie die Punkte 3 und 4, teils sehr stark eingeschränkt worden.

Ferner aber wird dadurch, daß jede kreisförmige Schwärzung eine gefilterte und eine ungefilterte Hälfte hat, jede in irgend einem Winkel erhaltene Schwärzungsreihe ein selbständiges Meßresultat. Man ist daher von allen anderen Schwärzungen unabhängig und es könnte jede Kreisfläche für sich und verschieden von jeder anderen entwickelt werden, ohne Beeinträchtigung der Meßresultate. Die Fehlerquellen werden dadurch weiter beschränkt, daß die ganze Meßfläche für jeden Winkel nur eine Kreisfläche von 8 mm Durchmesser bildet. Auf dieser kleinen Fläche kann sowohl die Emulsion als homogen, wie die Bespülung des Entwicklers als gleichmäßig angenommen werden. Die durch die Strahlungseinflüsse II bedingten Fehler wurden dadurch vermieden, daß für jeden Winkel eine eigene Schwärzungsskale angefertigt wird, und zwar gleichzeitig für alle Winkel. Der horizontale Vergleich der Schwärzungen (Fig. 2) gibt die Intensitätsschwärzungsskale, der vertikale Vergleich die Abschwächungskoeffizienten. Es ist infolgedessen auch unerheblich (zu Punkt 2 und 3), daß bei Röntgenstrahlen nicht das für

das sichtbare Licht gültige Schwarzschildsche Gesetz, sondern das Bunsensche Gesetz Anwendung findet.

Als übrigbleibende in Betracht kommende Fehlerquellen sind anzusehen:

1. Bei Verwendung eines doppelseitig begossenen Films die Filterwirkung der ersten Schicht und des Trägers. Dieser Fehler geht nur dadurch ein, daß die Filterwirkung der ersten Emulsion und des Trägers oben etwas größer ist, als bei der durch das Meßfilter filtrierten unteren Hälfte der Strahlenbündel. Da diese Wirkung bei der geringen Schichtdicke der Emulsion sehr gering ist, wurde sie vernachlässigt.

2. Schwankungen der Röhrenspannung und des Röhrenstromes, die durch sorgfältigste Konstanthaltung der Strahlungsbedingungen auf ein Mindestmaß beschränkt wurden. Sie würden übrigens, da sie für alle Winkel gleichmäßig sind, das Ergebnis der Härteverteilung nicht beeinträchtigen.

3. Ablesung im Mikrophotometer, die durch wiederholte Kontrollen bis zu Meßunterschieden von $^4/_{10}$ Skalenteilen für einen Skalenbereich von 23 Skalenteilen eine geringe Fehlerquelle darstellt.

4. Auswertung der Schwärzungskurven. Es wurde nur der flachere Teil der Kurven zur Berechnung verwandt, im Bereich von den größeren Expositionszeiten bis zu etwa 300 Minuten Belichtungszeit (Fig. 3). Eine wesentlichere Fehlerquelle ergab sich natürlich durch die Interpolation der Schwärzungskurven.

5. Eventuelle Inhomogenität der Paraffinkugel. Da trotz Drehung der Kugel die Meßresultate verschiedener Versuche die gleichen geblieben, scheidet diese Fehlermöglichkeit aus. Eine wichtige Kontrolle für die Meßergebnisse besteht noch darin, daß die Härte in jedem Winkel doppelt gemessen wurde, sowohl auf der rechten, wie auf der linken Seite der Apparatur.

4. Meßergebnisse mit einem eingeengten Spektralbereich.

Die Versuche scheinen bis jetzt die Debyesche Theorie und die Comptonschen Messungen bestätigt zu haben. Compton hat gefunden, daß für monochromatische Strahlung einerseits eine Erweichung gegen den Primärstrahl mit zunehmendem Streuwinkel stattfindet, daß aber außerdem im Streufeld ein Strahl mit der gleichen Wellenlänge, wie die des Primärstrahles mit erheblich geringerer Intensität erhalten bleibt. Um für die ersten Versuche mit weichen Strahlen eine größere Intensität, als sie bei monochromatischer Strahlung zur Verfügung steht, zu

erhalten, wurde ein spektral eingeengtes Bündel benutzt. Dieses Strahlengemisch wurde bei einer Spannung von etwa 55 $kV_{eff.}$ und einer Filterung von 4 mm Al erhalten. Das Strahlenbündel wurde spektrographisch untersucht und ergab eine Grenzwellenlänge von $\lambda_0 = 0{,}15$ Å.-E. Die experimentell gefundene Veränderung der primären Wellenlänge mit zunehmendem Streuwinkel bleibt um einige Prozente hinter den von der Theorie geforderten Werten zurück, wie Fig. 4 zeigt: Die ausgezogene Kurve stellt das experimentell erhaltene Ergebnis auf der rechten Seite der Apparatur dar. Die gestrichelte Kurve hingegen zeigt den Verlauf der nach der Debyeschen Theorie errechneten Verteilung, die die von Compton beobachtete Erhaltung der Primärwellenlänge im Streufeld nicht berücksichtigt. Die Abweichung von der theoretischen Kurve muß daher auftreten, weil der Abschwächungskoeffizient einem Mittelwert der unveränderten und der veränderten Wellenlänge entspricht.

Fig. 4.

Die nachstehende Tabelle gibt die gemessenen Abschwächungskoeffizienten und die aus der Richtmyerschen Gleichung errechneten Wellenlängen für die linke und rechte Seite der Apparatur an, ebenso die nach Debye ermittelten theoretischen Werte:

Tabelle.

Winkel	Massenabschwächungskoeffizient		Wellenlänge nach Richtmyer		Nach Debyes Theorie
	links	rechts	links	rechts	
0°	0,995		0,388	0,388	0,388
30	0,988	0,983	0,388	0,386	0,391
60	1,043	1,021	0,395	0,392	0,406
90	1,079	1,083	0,400	0,401	0,412
120	1,133	1,168	0,408	0,413	0,424
150	1,264	1,226	0,425	0,420	0,433

Zusammenfassung.

1. Es wird ein Apparat beschrieben, der auf Grund von photometrischer Absorptionsanalyse gestattet, gleichzeitig nach allen Richtungen des Streufeldes Messungen über den Comptoneffekt zu machen.

2. Die Eichung der Schwärzungen als Maßstab der Einstrahlungsintensitäten muß für jede Wellenlänge besonders erfolgen. Die Apparatur gestattet diese Eichung gleichzeitig mit der Comptonmessung für alle Winkel in einer einzigen Exposition.

3. Die Fehlermöglichkeiten werden diskutiert, wobei sich herausstellt, daß die gewöhnlichen Fehlerquellen photographischer Methoden zum Teil wegfallen, zum Teil stark in ihrer Wirkung eingeschränkt werden.

4. Vorläufige Meßergebnisse mit einem Strahlengemisch mit eingeengtem Spektralbereich werden mitgeteilt und scheinen die Comptonergebnisse zu bestätigen. Messungen mit monochromatischer Strahlung sind im Gange.

Statistische Entropie und Molekülzahl.

Von **L. Nordheim** in Göttingen.

(Eingegangen am 6. Juli 1924.)

Es wird die statistische Entropie eines zusammengesetzten Systems unter Berücksichtigung der Austauschmöglichkeiten der Moleküle als Funktion der Entropien der Teilsysteme berechnet, und das Analogon zum thermodynamischen Entropiesatz aufgestellt. Es ergibt sich, daß die Entropien stets durch den log der Vertauschungszahlen zu dividieren sind, um Additivität wie in der Thermodynamik zu erhalten.

Bei der Anwendung statistischer Betrachtungen zur Ableitung der thermodynamischen Gesetze ist der wichtigste und schwierigste Punkt stets die Einführung des Entropiebegriffes. Für homogene Systeme dürften wohl keine ernstlichen Schwierigkeiten mehr bestehen, doch tritt bei der Behandlung zusammengesetzter Systeme eine solche auf, die nicht immer zufriedenstellend behandelt worden ist. Setzen wir zwei verschiedene Systeme, die zwar Moleküle desselben Stoffes aber in verschiedenen Zuständen enthalten, zusammen, und zwar derart, daß nach der Vereinigung diese Moleküle ausgetauscht werden können, so ist in der Thermodynamik die Entropie des Totalsystems gleich der Summe der Teilentropien; in der Statistik wird jedoch durch das Hinzukommen der Austauschmöglichkeiten die Sachlage sehr verkompliziert. Im folgenden soll nun versucht werden, die Frage der Additivität der Entropie in der Statistik möglichst allgemein zu beantworten. Wir legen dabei der Einfachheit halber die klassische Statistik zugrunde und geben dann für den Übergang zur Quantentheorie nur die Hauptgesichtspunkte.

Die Schwierigkeiten bei der Einführung der Entropie in der statistischen Mechanik beruhen darauf, daß die Entropie eine wesentlich thermodynamische und nicht eine mechanische Größe ist, und man daher nicht a priori wissen kann, welcher Funktion der molekularen Zustandsgrößen die thermodynamische Entropie entspricht. Man kann daher nur so vorgehen, daß man eine Funktion sucht, die die Eigenschaften der Entropie aufweist, und sie dann definitionsweise als statistische Entropie festsetzt. Dabei ist es natürlich nicht ausgeschlossen, daß verschiedene Funktionen in gleicher Weise den Bedingungen genügen, und daß man einmal gezwungen sein kann, eine aufzugeben oder abzuändern.

Zur Definition der statistischen Entropie hat sich besonders die Funktion

$$J = \int \cdots \int_{E(pq) \leq C} d q_1 \cdots d q_r,\ d p_1 \cdots d p_r \tag{1}$$

bewährt, die den Inhalt des von der Energiefläche $E(pq) = \text{const}$ im großen Phasenraum der kanonischen Koordinaten und Impulse $q_1 \ldots q_r$, $p_1 \ldots p_r$ umschlossenen Phaseninhaltes darstellt. Setzt man nämlich

$$H - H_0 = k \lg \frac{J}{J_0}, \tag{2a}$$

oder, was hiermit äquivalent ist,

$$H - H_0 = k \lg \frac{K}{K_0}, \quad K = \frac{\partial J}{\partial E}, \tag{2b}$$

wo k die Boltzmannsche Konstante und der Index 0 einen festen Vergleichszustand bedeutet, so hat diese Funktion H alle Eigenschaften der thermodynamischen Entropie sowohl für homogene als auch für zusammengesetzte Systeme, wenn bei letzteren ein Teilchenaustausch nicht möglich ist. Ist dies aber der Fall, so entstehen offenbar Schwierigkeiten, denn in die Ausdrücke von J und K gehen die Molekülzahlen N in einer solchen Weise ein, daß sich die Entropien von Systemen mit verschiedenen Molekülzahlen nicht direkt vergleichen lassen.

Wir greifen das vorliegende Problem auf einem Wege an, den Geheimrat Hilbert in einer Vorlesung im Sommersemester 1922 zuerst vorgeschlagen hat, bei der ich ihn als Assistent unterstützen durfte. Wir rechnen nämlich ganz schematisch die Funktion K eines zusammengesetzten Systems aus und suchen sie durch die entsprechenden K_i der Komponenten auszudrücken. Es sei hier die Definition (2 b) zugrunde gelegt, weil von ihr aus sich ein zwangloser Übergang zu dem anhangsweise zu besprechenden Boltzmannschen Prinzip ergibt. Die Bedeutung von K ist der Inhalt einer (infinitesimalen) Energieschale im Phasenraum.

Um die Ideen zu fixieren, stellen wir uns vor, daß zwei Kästen mit den Volumina V_1 und V_2, die Moleküle desselben Gases enthalten, aneinandergestellt wurden, die Trennungswand jedoch für diese Moleküle durchlässig sei. Dennoch sollen aber in beiden verschiedene Bedingungen herrschen, z. B. könnten in dem einen Kasten noch Moleküle eines anderen Gases eingeschlossen sein, für die die Trennungswand undurchdringlich ist. Es kommt natürlich gar nicht auf die Eigenschaften des Beispiels an, sondern nur auf das Typische. Bei den physikalisch wichtigsten Problemen, z. B. der Verdampfung oder chemischen Reaktionen, treten kleine Komplikationen auf, die zwar leicht zu erledigen sind, aber zunächst die Herausarbeitung des Grundgedankens erschweren würden.

Die charakteristischen Funktionen des Gases in den beiden Kästen seien

$$\left.\begin{aligned} K_1 &= K_1(E_1, V_1, N_1 \ldots), \\ K_2 &= K_2(E_2, V_2, N_2 \ldots), \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

beides, wie wir annehmen, verschiedene, aber bekannte Funktionen der auf die Kästen entfallenden Energie, der Volumina und der sonst noch etwa auftretenden Parameter, wie der Molekülmasse und dergleichen.

Nehmen wir nun zunächst an, die Trennungswand sei fest und nur wärmedurchlässig, so ist nach der Definition (1), wenn $1 \ldots k$ die Freiheitsgrade des ersten, und $k+1 \ldots r$ die des zweiten Systems kennzeichnen:

$$J = \int\limits_{E_1+E_2<\mathsf{E}} \cdots \int dp_1 \cdots dq_k dp_{k+1} + 1 \cdots dq_r$$
$$= \int\limits_{E_2<\mathsf{E}} \cdots \int \Big[\int\limits_{E_1<\mathsf{E}-E_2} \cdots \int dp_1 \cdots dq_k \Big] dp_{k+1} \cdots dq_r$$
$$= \int\limits_{E_2<\mathsf{E}} \cdots \int [J_1(\mathsf{E}-E_2)] dp_{k+1} \cdots dq_k.$$

Um dies Integral zu berechnen, zerlegen wir es in einzelne „Schalen“, die dadurch charakterisiert sind, daß E_2 jedesmal nur zwischen V und h, h und $2h$ usw. variiert. Bei genügend kleinem h kann J_1 innerhalb der einzelnen Intervalle als konstant angesehen werden, und es wird

$$J = \sum_{n=0}^{\mathsf{E}/h} J_1(\mathsf{E}-hn) \int\limits_{nh<E_2<(n+1)h} \cdots \int dp_{k+1} \cdots dq_f.$$

Gehen wir jetzt zur Grenze $h \to V$ über, so wird

$$\left.\begin{aligned} \lim_{h=0} \int\limits_{nh<E_2<(n+1)h} \cdots \int dp_{k+1} \cdots dq_r &= \frac{dJ_2}{dE_2} dE_2 \\ J = \int_0^{\mathsf{E}} J_1(\mathsf{E}-E_2) \frac{dJ_2}{dE_2} dE_2 &= \int_0^{\mathsf{E}} J_1(\mathsf{E}-E_2) K_2(E_2) dE_2. \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Wir denken uns nun die additive Konstante in den potentionellen Energien so normiert, daß bei verschwindender Energie auch die Phasenvolumina gegen Null gehen, daß also $J_1(0) = 0$ und $J_2(0) = 0$ gilt. Dann erhalten wir aus (4) durch partielle Integration und nachherige Differentiation nach E

$$K = \int_0^{\mathsf{E}} K_1(\mathsf{E}-E_2) K_2(E_2) dE_2 = \int_0^{\mathsf{E}} K_1(E_1) K_2(\mathsf{E}-E_1) dE_1. \quad (5)$$

Jetzt ist aber vor allem noch die Veränderlichkeit der Molekülzahl zu berücksichtigen. Dies gelingt durch folgende Zerlegung des Phasenraumes. Zuerst greifen wir diejenigen Zustände heraus, bei denen kein Molekül in V_1 liegt, sondern alle in V_2; dann diejenigen, in denen ein Molekül in V_1 liegt, $N-1$ in V_2 ($N = N_1 + N_2$ sei die Zahl aller Moleküle) usw., bis wir zu den Zuständen kommen, in denen alle Moleküle in V_1 liegen. Damit ist dann der ganze Phasenraum erschöpft.

Aus jedem dieser Teile kommt ein Beitrag von der Form (5). Nun ist es aber noch gleichgültig, welche Moleküle sich gerade in V_1 bzw. in V_2 befinden. Wir haben also immer noch ein zu berücksichtigendes Phasengebiet, wenn wir irgend eine Vertauschung der Moleküle der beiden Kästen vornehmen. Alle diese Gebiete sind aber offenbar einander kongruent, und wir bekommen das ganze gesuchte Gebiet, indem wir mit der Zahl dieser Vertauschungen

$$\binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1!\,N_2!} = \frac{N!}{N_1!\,(N-N_1)!}$$

multiplizieren. Als Anteil der Verteilung N_1, N_2 ergibt sich also

$$N! \int_0^E \frac{K_1(N_1 E_1)}{N_1!} \frac{K_2(N-N_1,\; E-E_1)}{(N-N_1)!}\, dE_1,$$

und den Wert der Funktion K des Gesamtsystems erhalten wir nun durch Summation über alle Verteilungen:

$$K = N! \sum_{N_1=0}^{N} \int_0^E \frac{K_1(N_1,\, E_1)}{N_1!} \frac{K_2(N-N_1,\; E-E_1)}{(N-N_1)!}\, dE_1. \qquad (6)$$

Dieser Ausdruck gibt die gewünschte Darstellung von K mittels K_1 und K_2. Bei seiner Ableitung ist lediglich vorausgesetzt, daß die Wechselwirkung zwischen den Molekülen der beiden Kästen, also die Kapillarerscheinungen, vernachlässigt werden können. Er ist noch sehr allgemein, und um etwas mit ihm anfangen zu können, ist eine genauere Kenntnis der Natur der Funktionen K_1 und K_2 nötig, also der Struktur der betrachteten Systeme.

Wir nehmen zunächst an, daß sie gasförmig und aus einer sehr großen Zahl gleicher Teilchen zusammengesetzt seien. Das Phasenvolumen J eines solchen Systems hängt, wie schon gesagt, einerseits von den makroskopischen Parametern, etwa der Energie, dem Volumen, der Teilchenzahl (d. h. der Masse) ab, und andererseits den mikroskopischen Bestimmungsstücken der Moleküle. Es ist z. B. das Phasenvolumen eines idealen Gases mit Molekülen der Masse m

$$J = (m^{3/2}\pi^{3/2}E^{3/2}V)^N : \frac{3N}{2}! \qquad (7)$$

Dieser Ausdruck wächst sehr stark mit der Molekülzahl, da E und V selbst als mit N proportional anzunehmen sind, nämlich, nach der Stirlingschen Formel $N! = N^N e^{-N}$, wie $N^N a^N$, wo a eine endliche Zahl ist, die größer oder kleiner als Eins sein kann. Dasselbe gilt auch für

alle nicht idealen oder mehratomigen Gase. Die Funktionen K unterscheiden sich von ihnen, da 1 gegen N zu vernachlässigen ist, nur um einen Faktor $\frac{3}{2}N$, der ebenfalls den anderen gegenüber nicht in Betracht kommt. Es läßt sich also die Funktion $\sqrt[N]{\frac{K}{N!}}$ durch die immer endlich bleibenden spezifischen Größen

$$\varepsilon = \frac{E}{M} = \frac{E}{Nm}; \qquad v = \frac{V}{M} = \frac{V}{Nm}$$

ausdrücken, zu denen noch die Molekülkonstanten, und bei aus mehreren Molekülsorten bestehenden Systemen noch die Mischungsverhältnisse treten können. Wir setzen demnach

$$\frac{K_1}{N_1!} = k_1^{N_1}(\varepsilon_1, v_1 \ldots), \qquad \frac{K_2}{N_2!} = k_2^{N_2}(\varepsilon_2, v_2 \ldots),$$

wo die k_1 und k_2 nur mehr von lauter, bei einer Vergrößerung der Molekülzahl endlich bleibenden Größen abhängen. Dies ist die einzige Voraussetzung, die hier gemacht werden muß, und für alle in Betracht kommenden Systeme erfüllt.

Nun nehmen wir mit (6) folgende Umformung vor. Wir setzen

$$\frac{K_1}{N_1!} = e^{\lg \frac{K_1}{N_1!}} = e^{N_1 \lg k_1}, \qquad \frac{K_2}{N_2!} = e^{\lg \frac{K_2}{N_2!}} = e^{N_2 \lg k_2}.$$

Dann wird

$$K = N! \int\limits_0^{E} \sum_{N_1=0}^{N} e^{\lg \frac{J_1}{N_1!} + \lg \frac{J_2}{N_2!}} dE_1.$$

Jetzt können an Stelle der E und V die spezifischen Größen ε und v als Variable eingeführt werden. Dabei tritt der Faktor $\frac{\partial E_1}{\partial \varepsilon_1} = N_1 m$, den wir ebenfalls in der Form $e^{\lg N_1 m}$ schreiben, hinzu. Es wird also

$$K = N! \int\limits_0^{E/M} \sum_{N_1=v}^{N} e^{N_1 \lg k_1 (\varepsilon_1 v_1) + N_2 \lg k_2 (\varepsilon_2 v_2) + \lg M} \, d\varepsilon_1.$$

Ersichtlich ist dieser letzte Term zu vernachlässigen, da er von der Größenordnung $\lg N$ gegenüber der Größenordnung N der anderen Terme ist. Führen wir endlich noch als Variable die spezifischen Konzentrationen

$$x = \frac{N_1}{N}, \quad 1 - x = \frac{N - N_1}{N} = \frac{N_2}{N}$$

ein, so können wir näherungsweise die Summe über alle N durch ein Integral über x von 0 bis 1 ersetzen:

$$K = N! \int\limits_0^{E/M} \int\limits_0^{1} e^{N[x_1 \lg k_1 + (1-x) \lg k_2]} \, dx \, d\varepsilon_1. \tag{8}$$

In dieser Formel stehen in der Klammer im Exponenten nur mehr auch bei einem Grenzübergang für $N = \infty$ endlich bleibende Größen, und es läßt sich daher folgender einfache Grenzwertsatz der Integralrechnung anwenden, für den nachher auch ein Beweis gegeben wird:

Ist $F(x_1 \ldots x_k)$ eine in dem Gebiet G stetige und überall positive Funktion der $x_1 \ldots x_k$, die in G einen Maximalwert F_{max} besitzt, so ist, sofern das Integral für alle endlichen Werte von N konvergiert,

$$\lim_{N=\infty} \sqrt[N]{\int \overset{k}{\cdots} \int F^N_{(x_1 \ldots x_k)} \, dx_1 \cdots dx_k} = F_{max}. \tag{9}$$

Mit Hilfe dieses Satzes können wir also für große Molekülzahlen N schließen:

$$\sqrt[N]{\frac{K}{N!}} = \text{Maximum von } e^{x_1 \lg k_1 + (1-x) \lg k_2},$$

$$\lg \frac{K}{N!} = \text{Maximum von } N_1 \lg k_1 + N_2 \lg k_2,$$

oder, wenn wir zur Entropie übergehen,

$$\left.\begin{aligned} H - H_0 &= k \lg J - k \lg J_0 \\ = \text{Maximum von } & k(\lg J_1 - N_1 \lg N_1 + \lg J_2 - N_2 \lg N_2) - H_0. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Dieser Satz ist offenbar das Analogon zum thermodynamischen Extremalsatz der Entropie.

Bevor wir dieses Ergebnis diskutieren, seien noch einige Erweiterungen der Voraussetzungen angegeben, unter denen der Beweisgang erhalten bleibt. Zunächst ist es durchaus nicht notwendig, die Teilvolumina V_1 und V_2 konstant zu halten. Wird diese Konstanz nicht vorausgesetzt, so kommt einfach auf den rechten Seiten von (6) und (8) eine Integration über die Volumina hinzu, die die Anwendbarkeit des Satzes (9) nicht beeinträchtigt. Ebenfalls fallen alle Arten chemischer Reaktionen idealer Gase unter den Beweis. Hierbei ist die Einteilung des Gesamtphasenraumes so vorzunehmen, daß man zunächst kein Molekül sich bilden läßt, dann eines usw., bis alle Atome erschöpft sind. Als zulässiges Volumen in den Ausdrücken für die Partialphasenvolumina ist dabei das ganze zur Verfügung stehende Volumen anzusetzen; und an Stelle der einfachen Fakultäten hat man jetzt entsprechend die Vertauschungszahlen der Molekelbildung zu nehmen, die angeben, wievielmal derselbe molekulare Zustand durch Vertauschung der Atome realisiert werden kann [auch unter Berücksichtigung der Symmetriezahlen, wie bei Ehrenfest und Trkal[1])].

[1]) Ann. d. Phys. **65**, 609, 1921.

Auch für feste Körper läßt sich der Beweis ohne weiteres übertragen, wobei jedoch ein Punkt besonders zu beachten ist. Will man feste Körper als Objekt statistischer Untersuchungen hernehmen, so sind sie als Kristalle aufzufassen. Nun sind die Zustandsfunktionen der Kristalle, die mit den Funktionen K nahe verwandt sind, nach den Arbeiten von Born[1]) von der Größenordnung k^N, wo k auch für große Atomzahlen endlich bleibt. Aber bei dieser üblichen Berechnung ist von der Vertauschbarkeit der Atome im Kristall abgesehen, da sie ja in ihm fest an ihren Platz gebunden sind, und also für die thermischen und optischen Eigenschaften ihr Austausch keine Rolle spielt. Anders aber bei dem Gleichgewicht mit anderen Phasen. Dabei können sich die Teilchen austauschen, und im Laufe der Zeit auch ein Platzwechsel im selben Kristall vorkommen. Die den Bornschen Ausdrücken entsprechenden Phasenvolumina sind also für unseren Gebrauch noch mit der Vertauschungszahl der Kristalle zu multiplizieren und lassen sich dann genau wie die der Gase behandeln. Bei Berücksichtigung dieses Umstandes kommt in (10) für alle Systeme stets die gleiche Abhängigkeit von der Teilchenzahl heraus.

Wir können also unser Ergebnis in folgendem Satz aussprechen:

Setzt man zwei, oder auch mehrere Systeme zu einem einzigen zusammen, so ist die statistische Entropie des Gesamtsystems gleich der Summe der jeweils durch den Logarithmus ihrer Vertauschungszahlen dividierten statistischen Entropien der Teilsysteme. Dabei werden, wie in der Thermodynamik, die bei der Zusammensetzung auftretenden neuen Parameter (Verteilung der Moleküle, Energien, Volumina) durch die Maximalforderung bestimmt.

Die vorangehenden Betrachtungen legen eine Modifikation der statistischen Entropiedefinition nahe. Man hat zweckmäßig nicht $k \lg K$, sondern $k \lg \frac{K}{Z}$ (Z sei die Vertauschungszahl des betreffenden Systems, bei einatomigen Gasen z. B. $N!$) als Entropie zu definieren. Damit geht dann (11) direkt in den thermodynamischen Entropiesatz über. Für homogene Körper macht dies keinen Unterschied aus, da dann die Vertauschungszahl fest ist und mit in die additive Konstante gezogen werden kann, für zusammengesetzte ist sie aber wesentlich. Man kann diesen Faktor auch axiomatisch durch die Forderung begründen, daß die Entropie einer doppelten Stoffmenge in gleichem Zustande auch doppelt so groß

[1]) M. Born, Enc. d. Math. Wiss. V, 25, Nr. 26 ff.

wie die der einfachen sein soll, nicht aber nachträglich durch physikalische Überlegungen.

Es soll jetzt noch kurz die Übertragung des obigen Resultates auf die Quantenstatistik angedeutet werden. Bei dieser benutzt man nicht die Gibbsschen Methoden, sondern die sich an das Boltzmannsche Prinzip

$$H - H_0 = k \lg \frac{W}{W_0} \tag{11}$$

anschließenden. Hierbei ist W die sogenannte thermodynamische Wahrscheinlichkeit des betreffenden Zustandes. Bei klassischen Systemen wird sie in bekannter Weise durch Zelleneinteilung des kleinen Phasenraumes, Ermittlung der Verteilungsfunktion und späterem Grenzübergang zu unendlich kleinen Zellgrößen gewonnen. Der Zusammenhang mit den hier benutzten Methoden ist seinerzeit von Ornstein[1]) gegeben worden, der gezeigt hat, daß $\lg W$ bis auf eine additive Konstante mit $\lg K$ gleich ist, und seine Berechnung ebenfalls auf eine Ausmessung einer Energieschale hinauskommt. Die Quantentheorie ihrerseits bringt dann lediglich für die Statistik die Forderung einer bestimmten Zelleneinteilung und Verbot des Grenzüberganges hinzu, d. h. für die Entropieberechnung die Wahl eines bestimmten Maßstabes zur Ausmessung der Energieschale, nämlich h^R (wo h das Wirkungsquantum und R die Zahl der Freiheitsgrade des Systems ist). Es ist also in dieser Betrachtungsweise das Boltzmannsche Prinzip nur eine andere Methode, die sich völlig in den Rahmen der übrigen Statistik einordnet.

Es bleiben daher unsere obigen Resultate unverändert in Kraft. Der Hauptunterschied ist nur, daß an Stelle von Integralen Summen auftreten. Wir haben aber oben schon eine Summe durch ein Integral approximiert, und das dürfte in derselben Näherung wohl auch hier zulässig sein. Es gibt übrigens auch einen analogen Grenzwertsatz für Summenformeln, mit dessen Hilfe sich der Beweis unter geeigneten Annahmen über die Ausdrücke der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit auch direkt erbringen ließe[2]). Also auch bei Zugrundelegung des Boltzmannschen Prinzips hat man bei zusammengesetzten Systemen für die Entropiedefinition nicht die Komplexionszahl, sondern diese dividiert durch die Vertauschungszahlen zu nehmen, um bei der Zusammensetzung

[1]) L. S. Ornstein, Proc. Amsterdam **14**, 842, 1912.

[2]) Es sei hier noch besonders auf die schönen Arbeiten von Darwin und Fowler und von Fowler (Phil. Mag. **44**, 450, 823, 1922; **45**, 497, 1923) hingewiesen, in denen sehr elegante Methoden zur Behandlung solcher Summen in der Statistik entwickelt werden.

die Gesamtentropie durch Addition aus den Teilentropien zu erhalten. Dies steht im Einklang mit den bekannten Resultaten über die chemische Konstante und Dissoziationsgleichgewichte, wo die entsprechenden Formeln durch eine Statistik über alle Zustände unter Berücksichtigung des Molekülaustausches der verschiedenen Phasen gewonnen wurden. Auch hier läßt sich dieser Faktor meines Erachtens jedenfalls nicht durch Wahrscheinlichkeitsüberlegungen rechtfertigen, wie das bisweilen versucht worden ist. Es sei zum Schluß noch bemerkt, daß durch die vorstehenden Überlegungen über die Frage der absoluten Entropie noch nichts ausgesagt ist. Dies kann nur durch einen Vergleich einer durch statistische Mittelbildung gefundenen Gleichgewichtsformel mit der aus dem Entropiesatz entspringenden geschehen.

Anhang: Beweis des Hilfssatzes Nr. 9. Sei M der Maximalwert F_{max} und U der Inhalt des Gebietes G, so ist einerseits

$$\sqrt[N]{\int \underset{G}{\cdots} \int F^N dx_1 \cdots dx_k} \leqq \sqrt[N]{N \cdot M^N} = M \cdot \sqrt[N]{N}.$$

Ferner kann wegen der Stetigkeit von $F(x_1 \ldots x_k)$ für jedes positive ε ein Teilgebiet G' von G mit einem positiven Inhalt U' so bestimmt werden, daß in G' stets

$$F(x_1 \ldots x_k) > M - \varepsilon = M'$$

ist. Hieraus folgt

$$\sqrt[N]{\int \underset{G}{\cdots} \int F^N dx_1 \cdots dx_k} \geqq \sqrt[N]{\int \underset{G'}{\cdots} \int F^N dx_1 \cdots dx_k}$$

$$> \sqrt[N]{N' M'^N} = M' \sqrt[N]{N'}.$$

Es gibt also für jedes ε ein dazugehöriges G', so daß

$$(M - \varepsilon) \sqrt[N]{N'} < \sqrt[N]{\int \underset{G}{\cdots} \int F^N dx_1 \cdots dx_k} < M \sqrt[N]{N}$$

wird. Daraus folgt, da ja N und N' endliche Größen sind, für die

$$\lim_{N=\infty} \sqrt[N]{N} = 1, \qquad \lim_{N=\infty} \sqrt[N]{N'} = 1$$

ist,

$$M - \varepsilon < \lim_{N=\infty} \sqrt[N]{\int \underset{G}{\cdots} \int F^N dx_1 \cdots dx_k} < M,$$

was zu beweisen war.

Die Gleichrichtwirkung des sogenannten elektrostatischen Relais und die Erklärung der Wirkungsweise der Kontaktdetektoren.

Von **Walter Kramer** in Stuttgart.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juli 1924.)

Es wird eine Gleichrichtwirkung am sogenannten elektrostatischen Relais gefunden. Die Untersuchung der näheren Bedingungen führt zu der Erklärung, daß die Gleichrichtwirkung an der Berührungsstelle zwischen Elektronen- und Ionenleiter durch Abtrennung von Elektronen aus dem Elektronenleiter unter der Wirkung von hohen Feldstärken zustande kommt. Es wird gezeigt, daß diese Erklärung auch für die Wirkungsweise der gewöhnlichen Kontaktdetektoren zutrifft.

I. Die Theorien der Detektorwirkung. Für die Erklärung der Wirkungsweise der Kontaktdetektoren bestanden bisher im wesentlichen drei Theorien[1]):

1. Nach der thermoelektrischen Theorie entsteht an der Kontaktstelle beim Durchgang des elektrischen Stromes Joulesche Wärme, die eine thermoelektrische Kraft gleichen Vorzeichens für beide Stromrichtungen hervorruft, wodurch der Strom in einer Richtung verstärkt, in der entgegengesetzten Richtung geschwächt wird.

2. Eine zweite, elektrochemische Theorie findet die Ursache der Detektorwirkung in einer elektrolytischen Polarisation innerhalb einer adhärierenden Feuchtigkeits- und Gasschicht.

3. Eine dritte Theorie behauptet, daß die Berührungstelle eines Kontaktdetektors den Elektronen nur in einer Richtung freien Durchtritt gestatte und findet die Ursache in einer Abtrennung von Elektronen aus dem Metall des Kontaktdetektors unter der Wirkung hoher elektrischer Feldstärken[2]).

Bisher hat keine dieser drei Theorien eine allgemeine Anerkennung und einwandfreie Bestätigung erfahren.

Bei einer eingehenden Untersuchung des von Johnsen und Rahbek angegebenen sogenannten elektrostatischen Relais[3]) habe ich bei dieser Anordnung Detektorwirkung gefunden. Da bei dieser Anordnung zum Teil einfachere Verhältnisse als beim gewöhnlichen Kontaktdetektor bestehen, können aus der beobachteten Gleichrichtwirkung für die Wirkungsweise der Kontaktdetektoren gültige Schlüsse gezogen werden. Diese

---

[1]) A. Günther-Schulze, Jahrb. d. Rad. u. El. **17**, 356, 1920.

[2]) G. Hoffmann, Phys. ZS. **22**, 422, 1921; W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 63, 1923.

[3]) K. Rottgardt, ZS. f. techn. Phys. **2**, 315, 1921.

gehen in Richtung einer Bestätigung der dritten Theorie, wonach also der Elektronenaustritt aus Metallen unter der Wirkung hoher Feldstärken das wirksame Moment bei den Kontaktdetektoren bildet.

Es sei deshalb im folgenden kurz über diese Versuche berichtet.

II. Die Ventilwirkung des elektrostatischen Relais. Das elektrostatische Relais besteht aus einer an der unteren Seite mit einer leitenden Belegung versehenen, auf der oberen Seite plangeschliffenen

Fig. 1.
Stromspannungscharakteristik:
Eisenplatte—Achatplatte.
Kurve I: Stromrichtung Achatplatte—Eisenplatte. Kurve II: Eisenplatte—Achatplatte.

Fig. 2.
Stromspannungscharakteristik:
Silberplatte—Achatplatte.
Kurve I: Stromrichtung Achatplatte—Silberplatte.
Kurve II: Silberplatte—Achatplatte.

Platte eines Halbleiters [Lithographenstein, Achat, Schiefer, Marmor, Galalith [1])], auf die eine Metallplatte mit planer Oberfläche lose aufgelegt wird. Bei Anlegen einer Spannung von z. B. 200 Volt an die Metallplatte und die Unterseite der Belegung des Halbleiters fließt ein ganz geringer Strom durch das System. Der Widerstand des Systems liegt

[1]) Die Lithographensteine waren vom Solnhofer Aktien-Verein, Solnhofen i. B., die Galalithplatten von der Internationalen Galalith-Gesellschaft, Harburg/Elbe, dankenswerterweise zur Verfügung gestellt worden.

dabei zum allergrößten Teil in einer Oberflächenschicht zwischen Halbleiter und Metall, so daß fast die ganze Spannung an dieser sehr dünnen Schicht liegt. Es herrscht also hier eine sehr hohe Feldstärke, die auffallend starke Anziehungskräfte zwischen Halbleiter und Metall hervorruft. Die Größe der Anziehungskraft kann angenähert aus der Thomsonschen Formel für die Anziehung zweier Kondensatorplatten berechnet werden.

Diese Anordnung zeigt nun, wie gefunden wurde, ausgesprochene Ventilwirkung. Die statische Stromspannungscharakteristik für beide Stromrichtungen zeigt Fig. 1 bis 10 Volt, Fig. 2 bis 220 Volt. Da die Größe des Stromes von der Zeit nach Anlegen der Spannung abhängig ist, geschah die Aufnahme folgendermaßen: Nach Anlegen der Spannung wurde 30 Sek. gewartet, dann die Stromstärke abgelesen. Weiter wurde die Spannung nach jeder Ablesung umgepolt und immer mit steigender Spannung gemessen. Dies Verfahren gilt cet. par. für alle weiteren Messungen.

Die starke Ventilwirkung des Systems ist aus den Kurven Fig. 1 und 2 sehr deutlich zu ersehen. Im folgenden werden die Bedingungen für das Auftreten derselben näher beschrieben.

III. Der Halbleiter. Die Stromspannungscharakteristik des Halbleites allein ist eine Gerade, der Widerstand ist also Ohmscher Widerstand. Die Stromstärke ist bei konstanter Spannung eine Funktion der Zeit, sie nimmt mit der Zeit ab und strebt anscheinend einem konstanten Endwert zu. Diese Abnahme der Stromstärke ist wohl zum größten Teil einer Konzentrationsänderung der Ionen (Verarmung) zuzuschreiben, die auftretenden Polarisationsspannungen betragen höchstens einige Volt. Nach längerem Stromdurchgang fließt bei Kurzschluß der Belegungen ein entgegengesetzt gerichteter Polarisationsstrom, der in den ersten fünf bis zehn Minuten zunimmt, um dann kontinuierlich abzunehmen. Bei Stromdurchgang tritt manchmal an den Elektroden eine geringe Substanzabscheidung ein, die nach einiger Zeit aufhört. Alle des weiteren beschriebenen Messungen sind in einem solchen Zustande der Platten gemacht, in dem keine Abscheidung mehr eintrat. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes ist negativ. Diese Tatsache, die Substanzabscheidung und die Polarisation, berechtigen zu der Annahme, daß die Leitung in den untersuchten Halbleitern elektrolytischer Natur, also Ionenleitung ist.

IV. Symmetrische Anordnungen. Zwei mit Belegungen versehene Halbleiterplatten (sie müssen nicht gleichartig sein), die mit den plangeschliffenen Seiten aufeinandergelegt werden, zeigen bei Anlegen

einer entsprechenden Spannung Kraftwirkung, jedoch keine Gleichrichtwirkung. Der Strom nimmt bei konstanter Spannung in Funktion der Zeit in jeder Richtung ab.

Eine beiderseits plangeschliffene Halbleiterplatte mit auf jeder Seite aufgelegten Metallplatten gleicher Oberflächenbeschaffenheit zeigt an der Zwischenschicht auf jeder Seite Kraftwirkung, jedoch keine Gleichrichtwirkung.

Die Stromspannungscharakteristik beider Anordnungen zeigt Fig. 3 und 4. Eine solche Anordnung kann zu einem Gleichrichter gemacht werden, wenn der Nullpunkt der Charakteristik durch eine Hilfsspannung aus seiner symmetrischen Lage verschoben wird.

Fig. 3.
Stromspannungscharakteristik:
Achatplatte—Achatplatte.
Für beide Stromrichtungen.

Fig. 4.
Stromspannungscharakteristik:
Eisenplatte–Lithographenstein–Eisenplatte.
Zwei Kurven mit gewendeter Spannung.

V. Anordnung des Relais. Bei der Anordnung des elektrostatischen Relais — Halbleiter mit aufgelegter Metallplatte — ist die Stromstärke bei konstanter Spannung ebenfalls eine Funktion der Zeit, sie nimmt jedoch zu bei Stromdurchgang in Richtung Halbleiter–Metallplatte und ab in der umgekehrten Richtung und strebt in beiden Richtungen einem konstanten Endwert zu (siehe Fig. 5). Unterbricht man den Strom nach einiger Zeit des Stromdurchgangs in Richtung Halbleiter–Metallplatte durch Aufheben der Metallplatte, so fängt die Stromzunahme vom ursprünglichen Anfangswert aus wieder von neuem an. In der anderen Stromrichtung ist dies nicht der Fall. Der Stromdurchgang ist in Richtung Halbleiter–Metallplatte ziemlich unruhig. Manchmal zeigten sich nach einer Messung auf der Oberfläche der Halbleiterplatte kleine,

bis $^1/_2$ mm Durchmeser besitzende metallisch glänzende Pünktchen von der Farbe des als Metallplatte verwandten Metalls.

Eine notwendige Bedingung für die Richtung des größeren Stromes ist, daß die Belegung auf der Unterseite der Halbleiterplatte derselben fest anhaftet. Aufgepreßtes oder mit Wasserglas aufgeleimtes Stanniol oder Graphitierung oder Auflegen auf eine Quecksilberoberfläche zeigt manchmal Umkehrung der Richtung des größeren Stromes. Am besten erwies sich noch eine chemische Versilberung, die rasch ausgeführt wird, um ein Eindringen der Versilberungslösung in den Halbleiter zu verhindern. Der Halbleiter wurde außerdem noch nach erfolgter Versilberung auf ungefähr 200° C erhitzt, um eingedrungene Versilberungslösung zu zersetzen. Wird dies nicht getan, so tritt durch Elektrostenolyse eine Abscheidung von Silber in kolloidaler Form in den kapillaren Hohlräumen des Halbleiters ein. Bei so hergestellter Belegung tritt die größere Stromstärke nie in Richtung Metallplatte—Halbleiter auf.

Fig. 5.
Strom in Funktion der Zeit. Messingplatte—Achatplatte. Spannung 200 Volt. Kurve I: Stromrichtung Achatplatte—Messingplatte, Kurve II Messingplatte—Achatplatte.

Das Gleichrichtverhältnis: Stromstärke in Richtung Halbleiter—Metallplatte zu Stromstärke in umgekehrter Richtung nimmt nach Anlegen der Spannung mit der Zeit zu, um nach längerer Zeit einen konstanten Endwert zu erreichen.

Ein Einfluß des Gases zwischen Metallplatte und Halbleiter auf das Gleichrichtverhältnis wurde bei den untersuchten Gasen, feuchter und mit P_2O_5 lange getrockneter Luft, H_2 und CO_2 nicht gefunden.

Ein Einfluß der Art des Metalls auf das Gleichrichtverhältnis konnte ebenfalls nicht festgestellt werden (es wurden die Metalle Cu, Fe, Ag, Pb, Al und Messing untersucht). Ebenso hatte die Dicke und der Eigenwiderstand des Halbleiters, solange derselbe nicht sehr viel größer als der Schichtwiderstand zwischen Halbleiter und Metallplatte war, keinen Einfluß.

Wird nämlich der Widerstand des Halbleiters groß gegen den Übergangswiderstand Halbleiteroberfläche–Metallplatte, so liegt praktisch

der ganze Spannungsabfall am Halbleiter, und es sind Verhältnisse wie bei der Widerstandsmessung des Halbleiters allein zu erwarten. Ein Zeichen dafür, daß dann an der Übergangsschicht kein wesentlicher Spannungsabfall liegt, ist das Fehlen jeglicher Kraftwirkung an einem aus einer solchen Halbleiterplatte und einer Metallplatte zusammengesetzten System. Dies wurde bei Galalith als Halbleiter beobachtet, bei dem es möglich war, durch Trocknen im Vakuum schließlich einen spezifischen Widerstand von $10^{12}\,\Omega$ zu erreichen. Die Stromspannungscharakteristik ist eine Gerade. Der Strom nimmt bei konstanter Spannung in beiden Richtungen ab, wie bei der Messung des Eigenwiderstandes des Halbleiters. Überhaupt verhält sich das System genau so wie eine beiderseits mit Belegungen versehene Halbleiterplatte.

Ein Einfluß des Luftdruckes auf das Gleichrichtverhältnis ist in dem untersuchten Druckbereich von 1 bis $\sim$ 760 mm Hg-Druck nicht zu erkennen. Ebenso ist ein Einfluß der Temperatur auf dieses Verhältnis bei Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 90^0 C aus den vorhandenen Messungen nicht zu ersehen.

VI. Der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit. Dagegen ist die Beschaffenheit der Oberfläche der Metallplatte von wesentlichem Einfluß auf das Gleichrichtverhältnis. Fig. 6, Kurve I bis IV, zeigt dasselbe in Funktion der Spannung bei demselben Halbleiter aus optisch plangeschliffenem und poliertem Achat. Bei Kurve I ist die Metallplatte optisch plan und poliert, bei Kurve II nur plangeschliffen, bei Kurve III mit feinem Bimssteinpulver, bei Kurve IV mit feinem Schmirgelpulver behandelt.

Das Erscheinen eines Maximums des Gleichrichtverhältnisses bei Spannungen von 20 bis 40 Volt bei Kurve II und III ist wahrscheinlich durch die absolute Größe des Abstandes von Halbleiter und Metallplatte bedingt. Bei der gleichen Anordnung zeigte sich manchmal nach Abheben und Wiederaufsetzen der Metallplatte das Maximum nicht mehr und umgekehrt. Der Grund dafür liegt in der Unmöglichkeit, bei Aufsetzen der Metallplatte immer dieselbe Schichtdicke zu erreichen.

Mit wachsender Druckbelastung des Systems ändert sich das Gleichrichtverhältnis, und zwar steigt es zuerst an und fällt dann bei hohen Drucken wieder. Dies ist auch erklärlich, denn durch Zusammenpressen kann der Zwischenraum Metallplatte–Halbleiter beliebig klein gemacht werden und nähert sich dann in seinem Verhalten dem Silberbelag auf der Unterseite des Halbleiters. Der Anstieg des Gleichrichtverhältnisses unter Verstärkung des Druckes ist bei Spannungen bis $\sim$ 40 Volt sehr

stark, es wurde eine Zunahme bis zum Dreißigfachen des Wertes, der bei nichtbelastetem System gemessen wurde, beobachtet.

VII. Elektronenleiter. Zum weiteren Beweise, daß wirklich Elektronenabtrennung stattfindet, habe ich die Untersuchung auf die als Elektronenleiter bekannten Mineralien Bleiglanz (PbS), Molybdänglanz (MoS_2), Kupferkies ($CuS_2 . Fe_2S_3$) und Zinnstein (SnO_2) in Form von geschliffenen Platten ausgedehnt.

Alle diese Substanzen verhalten sich genau wie Metalle. Eine Stromspannungscharakteristik von Zinnstein gegen Achatplatte zeigt Fig. 7.

Fig. 6.
Gleichrichtverhältnis (Stromstärke in Richtung Halbleiter — Metallplatte zu Stromstärke in entgegengesetzter Richtung). Halbleiter: Achatplatte optisch plan und poliert. Metallplatte: Kurve I glasharter Stahl optisch plan und poliert, Kurve II plan geschliffene, Kurve III mit Bimssteinpulver, Kurve IV mit Schmirgelpulver behandelte Metallplatte.

Fig. 7.
Stromspannungscharakteristik: Zinnsteinplatte—Achatplatte. Kurve I: Stromrichtung Achatplatte—Zinnstein, Kurve II: Zinnstein-Achatplatte.

VIII. Diskussion der Resultate. Die zugunsten der eingangs erwähnten Annahme einer Elektronenabtrennung aus dem Metall unter der Wirkung hoher elektrischer Felder sprechenden Tatsachen sind folgende:

Für das Auftreten der reinen Gleichrichtwirkung bestehen nach den oben mitgeteilten Versuchen folgende Bedingungen:

Die eine Elektrode des gleichrichtenden Systems muß ein Elektronenleiter, die andere Elektrode ein Ionenteiler sein.

Eine weitere Bedingung ist die Existenz eines zur Abtrennung der Elektronen führenden elektrischen Feldes zwischen Elektronen- und Ionenleiter. Zur Aufrechterhaltung dieses Feldes ist notwendig, daß mindestens einer der beiden Leiter hohen Eigenwiderstand besitzt, was praktisch nur durch den Ionenleiter erfüllt werden kann.

Die in der drahtlosen Telegraphie benutzten Kontaktdetektoren aus den Kombinationen Bleiglanz-Metall, Molybdänglanz-Metall und Kupferkies-Metall u. a. widersprechen dieser Auffassung. Bei diesen Kombinationen ist an der Kontaktstelle jedoch sicher noch eine ionenleitende Schicht vorhanden. Eine elektrolytische Zersetzung und Schichtbildung an der Kontaktstelle des Molybdänglanz-, Bleiglanz- und des Pyritdetektors wurde von M. J. Huizinga[1]) beschrieben.

Aus der Kraft, mit der die Metallplatte und der Halbleiter bei angelegter Spannung sich anziehen, und aus der W. Thomsonschen Formel für die Anziehung zweier Kondensatorplatten kann man den Abstand Metallplatte—Halbleiter berechnen. Der Abstand kann ferner noch aus des Kapazität des Systems berechnet werden[2]). Diese beiden Methoden liefern ziemlich gleiche Werte, der Abstand war bei den hier zur Messung verwandten Systemen $3 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$ cm[3]). Aus diesen Werten und den verwendeten Spannungen bis 220 Volt lassen sich Feldstärken bis $2 \cdot 10^6$ Volt/cm berechnen. Es ist jedoch zu bedenken, daß die für die Elektronenabtrennung in Betracht kommenden Feldstärken wesentlich höher sein können als die angegebenen, da die aus Kraftwirkung und Ladungsmessung errechneten Abstände nur Mittelwerte sind und daher nicht die Existenz noch kleinerer Abstände und somit größerer Feldstärken ausschließen.

In diesem Zusammenhange erscheint die Beobachtung besonders wichtig, daß die Beschaffenheit der Oberfläche des Elektronenleiters von wesentlichem Einfluß auf die Größe des Gleichrichtverhältnisses ist. Ein System mit angerauhter Oberfläche besitzt eine $\sim$ 10 mal größere Ventilwirkung als ein solches mit polierter Oberfläche des Elektronenleiters. Die Ursache liegt offenbar in der lokalen Erhöhung der elektrischen Feldstärke und der dadurch unterstützten Elektronenemission.

Die Zunahme des Stromes mit der Zeit bei konstanter Spannung und Stromrichtung Halbleiter—Metallplatte ist ebenso wie die Ventilwirkung an die Bedingung des Vorhandenseins eines elektrischen Feldes

---

[1]) M. J. Huizinga, Phys. ZS. **21**, 91, 1920.

[2]) E. Regener, ZS. f. techn. Phys. **3**, 220, 1922.

[3]) Gemessen bei unbelastetem System.

zwischen Ionen- und Elektronenleiter geknüpft. Eine Erklärung hierfür kann die beobachtete und auch von G. Hoffmann beschriebene Brückenbildung durch abgerissene Metallsplitter bilden. Diese Metallsplitter, die wohl durch die Kraftwirkung des elektrischen Feldes abgetrennt worden sind, können durch Brückenbildung und Spitzenwirkung die Stromstärke erhöhen.

Bei der Druckwirkung auf das Gleichrichtverhältnis ist die Zunahme dieses Verhältnisses durch die Zunahme der zur Abtrennung der Elektronen führenden Feldstärke bedingt. Die Abnahme des Gleichrichtverhältnisses bei stärkerer Zusammenpressung ist auf das Verschwinden der das Feld aufrecht erhaltenden Zwischenschicht zurückzuführen. Die Abnahme tritt bei einer bestimmten Anordnung und bestimmtem Druck für alle Spannungen gleichmäßig ein.

Für die Systeme, welche in beiden Stromrichtungen eine gleiche aber gekrümmte Stromrichtung besitzen, ist ebenfalls das elektrische Feld in der Zwischenschicht Bedingung. Außerdem besteht bei der Anordnung Fig. 3 die Bedingung, daß beide Elektroden Ionenleiter sind. Der nichtlineare Verlauf der Charakteristik ist wohl auf die automatische Zusammenpressung des Kontaktes durch die elektrostatischen Kräfte und die dadurch bedingte Vergrößerung der Zahl der Kontaktstellen zurückzuführen. Außerdem besteht die Möglichkeit einer Erklärung durch den von W. Schottky[1]) beschriebenen Ionenabtrennungseffekt.

Es schließen sich somit alle mitgeteilten Beobachtungen über die Gleichrichtwirkung fast lückenlos in die Erklärung der Detektorwirkung infolge Elektronenabtrennung durch hohe Feldstärken ein, so daß jetzt wohl anzunehmen ist, daß diese Erklärung die richtige ist.

Zum Schluß möchte ich mir erlauben, Herrn Prof. Regener für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine Unterstützung, sowie der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft für die materielle Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

---

[1]) W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 63, 1923.

Entladungsspannungen in Wasserdampf.

Von **Immanuel Strohhäcker** in Stuttgart.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juli 1924.)

An einer gegen Influenzstörungen geschützten Kugelfunkenstrecke werden die Funkenspannungen in reinem, ungesättigtem Wasserdampf und in äußerst trockener Luft bestimmt. Der Wasserdampfdruck wird dabei durch Abkühlung eines Teils des Dampfraumes eingestellt. Als Bedingung für gute Reproduzierbarkeit ergibt sich vollkommene Fettfreiheit der Elektrodenoberflächen. Der Wasserdampf liefert Funkenspannungskurven, die von der bisher bekannten Form abweichen.

Wie viele andere physikalische Vorgänge, so wird auch die Funkenentladung durch Feuchtigkeit stark beeinflußt. Nach Messungen von E. Meyer[1]) und H. Stücklen[2]) wird die Entladungsspannung selbst, nach W. Hiller[3]) auch die Verzögerung, d. h. die Zeit vom Anlegen der Entladungsspannung bis zum Einsetzen der Entladung, schon durch ganz geringe Spuren von Wasserdampf stark geändert. Soweit mir bekannt, liegen bisher keine Messungen über Entladungsspannungen in Wasserdampf selbst vor. Im Hinblick auf die zitierten Arbeiten scheint aber gerade die Kenntnis der Entladespannungen in Wasserdampf wichtig. Ich habe daher auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Regener in reinem Wasserdampf Entladungsspannungen zwischen Kugelelektroden gemessen.

Die besonderen Eigenschaften des Wasserdampfes brachten verschiedene erschwerende Umstände für diese Messungen mit sich. Sie lagen

1. in der Einstellung und Konstanthaltung des Drucks,
2. in der Herstellung einer guten Isolation, und
3. in dem Aufsuchen der Versuchsbedingungen, unter denen die einmal gemessenen Werte reproduzierbar wurden.

Nach den Vorversuchen erwies es sich als zweckmäßig, den Druck nach dem Kondensationsprinzip einzustellen, nach welchem sich in einem abgeschlossenen Raum mit Stellen verschiedener Temperatur der Druck gleich dem Sättigungsdruck an der Stelle tiefster Temperatur einstellt, solange Dampf und Flüssigkeit nebeneinander bestehen. Es war daher der auf 20° C gehaltene Gasraum der Funkenstrecke mit einem Wasservorratsgefäß dauernd verbunden, das durch ein Wasser- oder Eisbad auf der Temperatur konstant gehalten wurde, die den gewünschten Druck als Sättigungsdruck lieferte. Es wurde somit stets in ungesättigtem Wasserdampf von 20° C gemessen. Der höchste Druck betrug 15 mm Hg, entsprechend dem Sättigungsdruck bei etwa 17,5° C. Bei noch höheren

[1]) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. (4) **65**, 335, 1921.
[2]) Hildegard Stücklen, Ann. d. Phys. (4) **65**, 369, 1921; (4) **69**, 625, 1922.
[3]) W. Hiller und E. Regener, ZS. f. Phys. **23**, 129, 1924.

Drucken, d. h. weiterer Annäherung an die Sättigung bei 20° C ließ die Isolation zu wünschen übrig.

Eine besondere Schwierigkeit lag, wie zu erwarten, in der Herstellung und Erhaltung einer guten Isolation der spannungführenden Teile im Wasserdampf. Isolation durch Hartgummi war fast wertlos, da schon bei niederen Spannungen Gleitentladungen auftraten. Erst als das Hartgummi teilweise durch Bernstein ersetzt war (vgl. Fig. 1, Teil B), erwies sich die Isolation als ausreichend.

Besondere Aufmerksamkeit wurde der Feststellung der Bedingungen gewidmet, unter denen die Messungen reproduzierbar wurden. In Übereinstimmung mit den Arbeiten über die Funkenverzögerung von P. O. Pedersen[1]) und W. Hiller[2]) ergab sich schließlich, daß nur vollkommen „reine“ [3]), d. h. fettfreie Elektroden reproduzierbare Entladungsspannungen liefern. Bemerkenswert ist dabei die Tatsache, daß bei „reinen“ Elektroden die Werte der Entladungsspannungen bei sonst gleichen Verhältnissen ganz unabhängig sind von der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden. Kugeln mit ganz glatter, leicht rauher und sehr rauher Oberfläche ergeben die gleichen Entladespannungen, vorausgesetzt, daß die Oberflächen selbst immer „rein“ sind. Selbst Zacken und Spitzen, die mit bloßem Auge deutlich sichtbar waren, blieben ohne merklichen Einfluß auf die Entladungsspannungen.

Für die Herstellung reiner Oberflächen hat sich folgendes bewährt: Mit Wiener Kalk und Stearinöl frisch hochglanz polierte Elektroden werden $^1/_4$ bis $^1/_2$ Minute lang mit reinem, ein- oder zweimal gewechseltem Wiener Kalk auf sterilisierter Watte leicht ohne jeden Druck nachpoliert, und dann durch leichtes Überfahren mit reinem Filtrierpapier vom anhaftenden Staub befreit. Die leicht rauhen Oberflächen werden nach Pedersen[2]) dadurch „rein“ hergestellt, daß die Elektroden mit feinstem, fettfreiem Carborundumpapier behandelt werden, das nie zweimal benutzt werden darf und dessen angreifende Stelle dauernd gewechselt werden muß. Die ganz rauhen Oberflächen erhält man mit Schmirgelleinen mittlerer Körnung, jedoch sind sie, wie schon von Pedersen[2]) festgestellt wurde, nicht immer „rein“.

Auf eine Aufhebung der Verzögerung durch einen äußeren Ionisator wurde verzichtet. In Übereinstimmung mit dem Befunde von W. Hiller[2]) zeigte sich nämlich, daß bei „reinen“ Elektroden sowohl in trockener

---

1) P. O. Pedersen, Ann. d. Phys. (4) **71**, 317, 1923.

2) l. c.

3) Bezeichnung von Pedersen, l. c.

Luft, wie auch in reinem Wasserdampf[1]) Bestrahlung mit Röntgenstrahlen verschiedener Intensität die Verzögerungszeit nicht merkbar beeinflußte. Bei unreinen Elektroden ergab sich die bekannte, starke Herabsetzung der Verzögerung, zum Teil auch eine Herabsetzung der an sich bei unreinen Elektroden viel höheren und unregelmäßigen Entladungsspannungen. Bei „reinen" Elektroden ergaben sich regelmäßig die niedrigsten Werte für die Entladespannung. Durch eine größere Zahl von Funkenübergängen tritt eine allmähliche Erhöhung der Spannung ein, die von dem Energieumsatz bei jedem Funken abhängig ist. Die Elektroden erleiden also durch die einzelnen Funken eine allmähliche Verunreinigung[2]), die aber durch Wahl von sehr schwachen Funken so gering gemacht werden kann, daß sie die Messungen nicht stört[3]).

Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen wurden die sogenannten Anfangsspannungen als Funkenspannungen in Wasserdampf und zum Vergleich in äußerst trockener Luft bestimmt, und zwar in Funktion sowohl des Druckes wie der Schlagweite. Nach Schumann[4]) versteht man unter „Anfangsspannung" die Spannung, bei der sich eine elektrische Zerstörung des Gases zuerst bemerkbar macht. Als Funkenspannung wird der Wert der Spannung bezeichnet, der mindestens erreicht werden muß, damit ein vollständiger Durchbruch des Gases erfolgt. Bei Verwendung von Kugelelektroden fällt bei mäßigen Schlagweiten die Funkenspannung mit der Anfangsspannung zusammen, was für genaue Messungen günstig ist[5]). Mit der Schlagweite wurde daher bei 10 mm Kugelradius nicht über 10 mm hinausgegangen.

Die Versuchsanordnung ist aus der schematischen Fig. 1 zu ersehen. Die Funkenstrecke *K* mit dem umgebenden elektrostatischen Schutzmantel aus einem zylindrisch gebogenen Drahtnetz *N* befindet sich in der Glasglocke *Gl*. Die Schlagweite wird geändert durch Drehen des oberen Kugelhalters, der als Schraubenspindel durch den Bernsteinisolator *B* geführt ist. Der Druck, sowie die Schlagweite wird mit einem Kathetometer von 0,02 mm Ablesegenauigkeit bestimmt. Die Entladespannung wird mit einem neuen Präzisionsvoltmeter *Vm* von Hartmann

[1]) Das ist bemerkenswert, weil in Luft die vollkommene Trockenheit Bedingung für das Auftreten der Erscheinung ist. (W. Hiller, l. c.)

[2]) An einer leichten Verfärbung der Elektroden auch mit dem Auge bemerkbar.

[3]) Nach einer Reihe von Stichproben geben geglühte Elektroden die gleichen Werte wie „reine" Elektroden; vgl. hierzu die Messungen von E. Dubois, Ann. de phys. (9) **20**, 113, 1923.

[4]) W. O. Schumann, Elektrische Durchbruchfeldstärke in Gasen (Berlin, Springer, 1923) S. 1.

[5]) W. O. Schumann, l. c., S. 14.

und **Braun** gemessen. Durch besondere Messungen wird immer wieder festgestellt, daß der Widerstand $W_3 = 10^6\,\Omega$ keinen Fehler in die Spannungsmessung hereinbringt, dadurch, daß wegen schlechter Isolation der Funkenstrecke etwa ein Spannungsabfall längs W_3 auftritt. Jede Entladung wird durch ein empfindliches Telephon *Tel* in der skizzierten Schaltung deutlich angezeigt. Als Pumpe genügte bei den Wasserdampfmessungen eine gute Wasserstrahlpumpe.

Die Vergleichsmessungen in Luft wurden erst reproduzierbar, nachdem die Apparatur nach dem „Spülrezept" von E. Meyer[1]) längere Zeit

Maßstab für die Glocke mit der eigentlichen Meßanordnung.

K = Messingkugeln von 1,00 cm Radius.
N = Drahtnetz (zylindrisch gebogen).
Mb = Messingblechscheibe.
Mf = Messingfüße.
Mr = Messingblechring.
H = Hartgummiplatte.
B = Bernsteindurchführung.
Gl = Glasglocke.
Mp = Messingplatte.
W = Wasservorratsgefäß mit Thermometer, umgebendem Wasserbad und Rührer.
Vm = Präzisionsvoltmeter von Hartmann und Braun (75000 Ω).
W_1 = 5 . 10^4 Ω.
W_2 = 2 . 10^4 Ω.
P = Potentiometer (5100 Ω)
A = 240 Volt-Akkumulatorenbatterie m. Erdschluß.
Hb = Hochspannungsakkumulatorenbatterie, schaltbar auf 5000, 1000, 1500 Volt.

Fig. 1.

mit Wasserdampf behandelt war. Die eigentliche Luftfüllung und Druckeinstellung wurde nach dreimaligem Vorspülen mit getrockneter Luft von außen und darauffolgendem Auspumpen mit einer Gerykpumpe vorgenommen. Eine große Glasschale mit Phosphorpentoxyd (P_2O_5) unter der Funkenstrecke sorgte für die Aufnahme des hauptsächlich vom Hartgummi abgegebenen Wasserdampfes.

[1]) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. (4) **58**, 312, 1919.

Fig. 2a.

Fig. 2b.

Funkenspannungen V in äußerst trockener Luft (Fig. a) und in ungesättigtem Wasserdampf von $t = 20^0$ C (Fig. b) in Abhängigkeit von der Schlagweite d und dem Drucke p gemessen an Messingkugeln ($r = 1{,}00$ cm) in einem Schutzkäfig. Polaritätsunterschiede nicht vorhanden. (Im Bereich $d = 0$ bis $d = 1$ mm liegen die Meßresultate zu dicht für Einzelbezeichnung.)

Fig. 3.

Paschens Gesetz für Wasserdampf und für äußerst trockene Luft. Funkenspannung V in Funktion des Produkts Druck $\times$ Schlagweite $p \, . \, d$.

Unter diesen Verhältnissen wurden die Funken- oder Anfangsspannungen von äußerst trockener Luft und von Wasserdampf bestimmt, indem der niederste[1]) Spannungswert von zwei bis fünf Einzelentladungen nach langsamer Spannungssteigerung als Funkenspannung notiert wurde. Wiederholte Kontrollmessungen zu verschiedenen Zeiten haben Spannungswerte geliefert, die auf mindestens 5 Volt miteinander übereinstimmen, — eine Genauigkeit, die wohl selten erreicht worden ist.

Die gefundenen Spannungswerte V sind in Funktion der Schlagweite d für die verschiedenen Drucke p in den Fig. 2a und b aufgezeichnet. Die einzelnen Kurven lassen sich nach dem Paschenschen Gesetz[2]) in je eine Kurve für jedes Gas zusammenfassen, wenn man V in Funktion des Produkts $p \,.\, d$ aufzeichnet (Fig. 3).

Aus den Kurven ist ersichtlich, daß Wasserdampf insbesondere im Gebiete kleiner Werte für das Produkt $p \,.\, d$ ein anomales Verhalten im Vergleich mit Luft und, soweit mir bekannt, anderen Gasen zeigt. Die mehrfachen Wendepunkte der Wasserdampfkurven treten jedenfalls bei den Kurven für Luft nicht auf.

Eine Deutung des Verhaltens des Wasserdampfes kann vielleicht darin gefunden werden, daß der Wasserdampf einerseits gerne Ionen „einfängt“. Andererseits liegen Beobachtungen vor[3]), nach welchen bei den hier in Betracht kommenden Werten von Feldstärke und Druck die negativen Ionen in Form von Elektronen vorhanden sind. Der Unterschied der Beweglichkeiten bringt die Ausbildung einer dichten, positiven Ionenwolke vor der Kathode mit sich. Nun ist es nicht ausgeschlossen, daß sich in dieser Ionenwolke Umlagerungen oder Neuanlagerungen von Wasserdampfteilchen mit Ionen vollziehen, so daß die Ionisierungsenergie und die Masse der Ionen geändert wird. Solange allerdings über die Ionisierungsverhältnisse in Wasserdampf unter den vorliegenden Versuchsbedingungen keine Messungen vorliegen, kann auch nicht entschieden werden, ob die angedeuteten Vermutungen zutreffen oder nicht.

Herrn Prof. Dr. Regener möchte ich meinen Dank ausdrücken für das stetige Interesse an dem Fortgange dieser Arbeit, dem „Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft“ für die Gewährung von Mitteln.

---

[1]) Jede Verunreinigung setzt, wie erwähnt, die Entladespannung herauf.

[2]) Die Funkenspannung hängt nur ab vom Produkt aus Dichte und Schlagweite oder auch vom Produkt aus Druck und Schlagweite, wenn Temperaturänderung ausgeschlossen ist. F. Paschen, Wied. Ann. **37**, 69, 1889.

[3]) Marx, Handbuch der Radiologie (Leipzig 1920), Bd. 1, S. 100 u. 252.

Über die Struktur der isomorphen Verbindungen $(NH_4)_3ZrF_7$ und $(NH_4)_3HfF_7$.

Von **O. Hassel** und **H. Mark** in Berlin-Dahlem.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.)

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 15. Juli 1924.)

Die kubischen Elementarparallelepipede enthalten je vier Molekeln. An Hand der Intensitäten wird die einfachste Anordnung bestimmt, welche mit den Diagrammen verträglich ist.

Einleitung: Die Wernersche Koordinationslehre hat durch die Röntgenuntersuchungen verschiedener Forscher eine Reihe sehr bemerkenswerter Bestätigungen erfahren, deren wesentlichster Punkt die Tatsache ist, daß sich im Kristallgitter die Koordinationssphären nach außen fortsetzen. Ein beliebig herausgegriffenes Pt-Atom im Gitter des K_2PtCl_6 ist zum Beispiel zunächst in erster Sphäre von sechs Cl-Ionen im Oktaederverband umgeben, in zweiter Sphäre dann von acht K-Ionen, so daß im festen Zustand nicht eine, sondern zwei Koordinationssphären sich erkennen lassen. Da die meisten bisher untersuchten Komplexverbindungen dem Typus K_2PtCl_6 bzw. K_2PtCl_4 angehören, schien es uns von Interesse, einmal eine Verbindung von anderer Zusammensetzung, eine sogenannte Einlagerungsverbindung, zu untersuchen. Herrn Prof. G. v. Hevésy, welcher so liebenswürdig war, uns zwei Präparate zur Verfügung zu stellen, und uns dadurch diese Untersuchung ermöglicht hat, sind wir zu bestem Danke hierfür verpflichtet. Das eine Präparat bestand aus reinem $(NH_4)_3ZrF_7$, während das andere $(NH_4)_3HfF_7$ war, welches etwa 15 Proz. $(NH_4)_3ZrF_7$ enthielt. Beide Substanzen lagen in kleinen, aber wohlausgebildeten Kriställchen vor, deren röntgenographische Untersuchung im folgenden beschrieben sei.

I. Die Bestimmung der Elementarkörpergrößen und der Translationsgruppen. Eine kristallographische Voruntersuchung ergab, daß beide Salze im kubischen System kristallisieren (wie auch K_3ZrF_7); als bevorzugte Wachstumsform tritt das Oktaeder auf, welches in Verwachsung mit dem Würfel vorkommt; auch sehr flächenreiche Kombinationen treten häufig auf.

Es wurden nun von beiden Salzen Drehdiagramme um [100], [110] und [111] hergestellt und so diese wichtigsten Perioden nach der Polanyischen Gleichung direkt experimentell vermessen. Das Ergebnis dieser Versuche ist in Tabelle 1 enthalten; *e* bedeutet den Abstand der

Tabelle 1. $(NH_4)_3ZrF_7$.
Drehdiagramm um [100] (Würfelkante) $\lambda = 1{,}54$; $d = 5{,}72$.

$2e$	$\cotg \mu$	$\cos \mu$	J_{100}	Mittel
0,96	0,168	0,166	9,30	
2,02	0,355	0,335	9,22	9,23
3,31	0,580	0,503	9,18	

Drehdiagramm um [110] (Flächendiagonale)
$\lambda = 1{,}54$, $d = 7{,}28$.

$2e$	$\cotg \mu$	$\cos \mu$	J_{110}	Mittel
0,85	0,117	0,117	13,20	
1,75	0,240	0,232	13,25	
2,85	0,390	0,360	12,90	13,20
3,81	0,521	0,461	13,30	
6,94	0,954	0,684	13,35	

Drehdiagramm um [111] (Raumdiagonale).

$2e$	$\cotg \mu$	$\cos \mu$	J_{111}	Mittel
0,68	0,119	0,119	16,05	
1,40	0,245	0,237	16,30	
2,17	0,380	0,356	16,10	
2,99	0,523	0,463	16,20	16,20
3,95	0,690	0,567	16,20	
5,00	0,979	0,699	16,30	
6,37	1,120	0,746	16,20	

$(NH_4)_3HfF_7$
Drehdiagramm um [100] (Würfelkante)
$\lambda = 1{,}54$; $d = 5{,}72$.

$2e$	$\cotg \mu$	$\cos \mu$	J_{100}	Mittel
0,94	0,164	0,1635	9,44	
1,98	0,347	0,329	9,39	9,44
3,20	0,560	0,490	9,48	

Drehdiagramm um [110] (Flächendiagonale)
$\lambda = 1{,}54$; $d = 7{,}28$.

$2e$	$\cotg \mu$	$\cos \mu$	J_{110}	Mittel
0,84	0,115	0,115	13,40	
1,73	0,238	0,230	13,40	
2,75	0,378	0,354	13,10	13,30
3,81	0,521	0,461	13,30	
6,95	0,956	0,685	13,30	

Schichtlinie vom Äquator, μ ist durch $\cot g\,\mu = \frac{e}{r}$ definiert. Um die voneinander nur sehr wenig verschiedenen Würfelkanten genauer bestimmen zu können, wurden in einer Seemannschen Kamera mit großer Aufspaltung ($d = 300$ mm) die Oktaederebenen zur Reflexion gebracht und aus den verschiedenen Ordnungen (1, 3 und 5) der Netzebenenabstand d_{111} sowie die Würfelkante berechnet. In Übereinstimmung mit den aus den Drehdiagrammen gefundenen Werten ergab sich:

$$J_{100}\ \text{Zirkonsalz} = 9{,}35_3$$
$$J_{100}\ \text{Hafniumsalz} = 9{,}40_0.$$

Berechnet man hieraus die Längen der Flächen- und Raumdiagonalen, so erhält man

$$J_{100}\ \text{Zr} = 9{,}35_3 \qquad J_{100}\ \text{Hf} = 9{,}40_0$$
$$J_{110}\ \text{Zr} = 13{,}2_5 \qquad J_{110}\ \text{Hf} = 13{,}3_1$$
$$J_{111}\ \text{Zr} = 16{,}2_0 \qquad J_{111}\ \text{Hf} = 16{,}2_8$$

Tabelle 2a. $(NH_4)_3ZrF_7$.
Drehdiagramm um [100] (Würfelkante)
Äquator.

2e	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität geschätzt
1,90	9° 30′	0,165	0,164	200	st
2,65	13 15	0,230	0,232	220	st
3,38	16 50	0,291	0,295	400 β	schw
3,80	19 —	0,326	0,328	400	st
4,32	21 36	0,368	0,366	420	m st
4,93	24 40	0,417	0,417	440 β	s schw
5,53	27 39	0,464	0,463	440	m st
5,92	29 36	0,494	0,492	600	schw
6,32	31 56	0,524	0,520	620	schw
7,26	36 18	0,592	0,590	640	schw
8,46	42 18	0,673	0,676	820	schw
		1. Schichtlinie.			
1,30	8° 3′	0,140	0,142	111	s st
2,98	15 35	0,269	0,272	311	m st
4,10	20 58	0,358	0,358	331	s schw
5,02	25 26	0,429	0,426	511	st—m st
5,78	29 9	0,487	0,485	531	m st
6,37	32 3	0,530	0,527	551	s schw
7,15	35 54	0,586	0,585	711	m st—schw
7,88	39 30	0,636	0,629	731	schw
9,05	45 15	0,710	0,710	751	schw
9,73	48 36	0,750	0,746	911	s schw
10,42	52 0	0,788	0,782	931	schw
11,17	55 42	0,826	0,915	771	s schw
11,80	58 47	0,856	0,847	951	schw

Der Vergleich mit den in Tabelle 1 enthaltenen Werten zeigt, daß der Elementarkörper einfach primitiv ist. Die Dichtebestimmung lieferte die beiden Werte:

$$d_{Zr} = 2{,}20\,^{1)}$$
$$d_{Hf} = 2{,}80.$$

Hieraus folgt, daß sich in beiden Substanzen vier Molekeln $(NH_4)_3MeF_7$ im Elementarkörper befinden.

Tabelle 2b.
Drehdiagramm um [111] (Raumdiagonale)
Äquator.

2c	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität geschätzt
3,48	13° 42′	13° 25′	220	st
6,09	23 54	23 40	422	m st
7,08	27 51	27 35	440	schw
		1. Schichtlinie.		
1,95	8° 5′	8° 10′	111	s st
3,98	15 50	15 40	311	m st
5,13	21 5	21 0	331	schw
7,27	78 35	28 55	531	m st
		2. Schichtlinie.		
1,99	9° 31′	9° 30′	200	st
5,39	21 42	21 30	420	m st
		3. Schichtlinie.		
3,52	15° 58′	15° 40′	311	m st
		4. Schichtlinie.		
2,00	13° 30′	13° 30′	220	st
4,12	19 20	19 10	400	m st
5,54	23 57	23 40	422	schw
		5. Schichtlinie.		
1,86	15° 52′	15° 40′	311	m st
4,08	20 57	21 0	331	schw
5,62	25 30	25 13	511	m st
6,57	32 38	32 30	533	schw
		6. Schichtlinie.		
3,53	21° 36′	21° 30′	420	schw
		7. Schichtlinie.		
0,35	20° 54′	21° 0	331	schw
4,10	25 26	15 13′	511	m st

Zur Überprüfung dieser Befunde und zur Feststellung einer hinreichenden Statistik reflektierender Netzebenen wurden nun sämtliche

[1]) Herr Prof. v. Hevesy hat uns freundlichst mitgeteilt, daß die Dichte nach seinen Messungen zwischen 2,196 und 2,205 liegt.

Drehdiagramme durchindiziert. Die beiden mit den obigen Kantenlängen gebildeten quadratischen Formen lauten für $\lambda = 1{,}54$ Å.

$$\mathrm{Zr} \sin\frac{\vartheta}{2} = 0{,}0823 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2},$$

$$\mathrm{Hf} \sin\frac{\vartheta}{2} = 0{,}0819 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$

Wir fanden, daß sich sämtliche Interferenzen (etwa 300) aller Diagramme mit befriedigender Genauigkeit durch diese beiden Gleichungen wiedergeben ließen; die Tabellen 2a, b und c enthalten einige Zahlen als Beleg hierfür.

Tabelle 2c. $(NH_4)_3HfF_6$.
Drehdiagramm um [110] (Flächendiagonale)
Äquator.

$2c$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität geschätzt
2,08	0,142	0,142	111	s st
2,42	0,165	0,164	200	st
3,42	0,233	0,232	220	st
3,98	0,271	0,271	311	m st
4,89	0,329	0,328	400	m st
		1. Schichtlinie.		
1,19	0,142	0,142	111	s st
1,73	0,165	0,164	200	m st
2,99	0,233	9,232	220	st
3,70	0,267	0,271	311	m st
5,20	0,371	0,366	420	schw
		2. Schichtlinie.		
2,09	0,273	0,271	311	m st
3,53	0,328	0,328	400	schw
4,40	0,367	0,366	420	schw
5,11	0,403	0,401	422	schw
5,63	0,428	0,426	511	m st
		3. Schichtlinie.		
2,60	0,402	0,401	422	schw
3,62	0,427	0,426	511	m st
5,67	0,492	0,492	{442, 600}	schw
6,42	0,520	0,518	620	schw

Als Ergebnis dieser Versuche wird man hinstellen können: $(NH_4)_3ZrF_7$ kristallisiert kubisch; der Elementarkörper hat die Kantenlänge von $a = 9{,}35_3$ Å; ist einfach primitiv und enthält vier Molekeln. $(NH_4)_3HfF_7$ kristallisiert kubisch; der Elementarkörper hat die Kantenlänge $a = 9{,}40_0$ Å; ist einfach primitiv und enthält vier Molekeln.

II. Bestimmung der Raumgruppen. Einfach primitive kubische Raumgruppen sind:

$$T^1,\ T^4,\ T_h^1,\ T_h^2,\ T_h^6,\ T_d^1,\ T_d^4,\ O^1,\ O^2,\ O^6,\ O^7,\ O_h^1,\ O_h^2,\ O_h^3,\ O_h^4.$$

Da die Kristallklasse der untersuchten Substanzen nicht sicher steht [1]), sind sie alle in die Diskussion einzubeziehen. Zur engeren Auswahl ziehen wir den in den Diagrammen enthaltenen Befund heran, daß (111) und (110) in erster, (100) erst in zweiter Ordnung auftritt. Das Röntgenperiodenverhältnis ist also:

$$R_{100} : R_{110} : R_{111} = \frac{a}{2} : \frac{a}{\sqrt{2}} : \frac{a}{\sqrt{3}} = 1 : \sqrt{2} : \frac{2}{\sqrt{3}}.$$

Nach P. Niggli [2]) besitzen ein solches nur die Gruppen: T^4, T_h^2, O^2 und O_h^4. Es wäre natürlich möglich, daß (100) in erster Ordnung zwar auftritt, aber aus Expositionsgründen nicht beobachtet werden konnte, dann wäre:

$$R_{100} : R_{110} : R_{111} = a : \frac{a}{\sqrt{2}} : \frac{a}{\sqrt{3}} = 1 : \frac{1}{2}\sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}},$$

und es kämen die Gruppen T^1, T_h^1, T_d^1, O^1 und O_h^1 in Betracht, welche sich ja niemals mit Sicherheit ausschließen lassen.

Um aus diesen neun Raumgruppen eine weitere Auswahl zu treffen, müßte man die Symmetrieklasse der vorliegenden Kriställchen kennen, deren Kleinheit leider diese Bestimmung nicht aussichtsreich erscheinen ließ. Wir haben daher, um weiterzukommen, die Annahme gemacht, daß die vier Zirkonatome (Hf-Atome) kristallographisch gleichwertig sind und in einer Punktlage ohne Freiheitsgrad sich befinden. Diese Annahme ist durch die Konstruktion aller bisher untersuchten Ionengitter (Komplexionengitter) sehr nahegelegt und bringt wohl kein wesentliches Moment der Unsicherheit in die Untersuchung hinein. Mit ihr sind unverträglich die Gruppen: T^1, T^4, T_h^1, T_d^1, O^1 und O_h^1, so daß nunmehr T_h^2, O^2 und O_h^4 zur Diskussion bleiben [3]). In ihnen sind:

4 Zr-(Hf)-Atome
12 N- „
28 F- „ und
48 H- „

zu lokalisieren.

---

[1]) Die flächenreichen Wachstumsformen machen das Vorhandensein hoher Symmetrie wahrscheinlich.

[2]) Geom. Krist. des Diskontinuums, S. 492.

[3]) Wollte man eine Lokalisierung der Atome in einer der sechs ausgeschlossenen Gruppen doch vornehmen, so käme man zu äußerst ungewöhnlichen Anordnungen, deren chemische Konstruktion ganz unwahrscheinlich wäre und welche auch die Intensitätsverhältnisse der Diagramme nur gezwungen wiedergeben können.

O_h^4: Hier ist die Lokalisierung prinzipiell auf zwölf verschiedene Arten möglich[1]). Unter Benutzung der üblichen Wyckoffschen Annahme, daß chemisch gleichartige Atome auch kristallographisch gleichwertig sind, kommt man dazu, daß die zwölf N-Atome an gleichwertigen Stellen liegen müssen. Es bleiben dann nur vier Möglichkeiten:

(A)			(B)	
4 Zr-(Hf)-Atome mit der Symmetrie	D_{3d}		4 Zr-Atome mit	D_{3d}
4 F- „ „ „ „	D_{3d}	oder	4 F- „ „	D_{3d} oder
12 N- „ „ „ „	V		12 N- „ „	V
24 F- „ „ „ „	C_2		24 F- „ „	C_s

(C)			(D)	
4 Zr-(Hf)-Atome mit der Symmetrie	D_{3d}		4 Zr-(Hf)-Atome mit	D_{3d}
4 F- „ „ „ „	D_{3d}	oder	4 F- „ „	D_{3d}
12 N- „ „ „ „	C_{2v}		12 N- „ „	C_{2v}
24 F- „ „ „ „	C_2		24 F- „ „	C_s

Die Anordnung (A) besitzt einen Freiheitsgrad: den Parameter der 24 Fluoratome mit der Symmetrie C_2.

Die Anordnungen (B) und (C) besitzen zwei Freiheitsgrade:

B: zwei Parameter u und v der 24 Fluoratome C_s und
C: einen „ u der N-Atome C_2 und
einen „ v der Fl-Atome C_2.

(D) besitzt drei Freiheitsgrade: einen Parameter u der N-Atome C_{2v} und zwei Parameter v, w der F-Atome C_s. In O^2 und T_h^2 gibt es nur Strukturen mit mindestens drei Freiheitsgraden; sie unterscheiden sich von den in O_h^4 vorkommenden durch die geringere Eigensymmetrie der Punktlagen; in O^2 fehlen alle, in T_h^2 die hemimorphen Spiegelebenen.

Im folgenden Abschnitt wollen wir nun an Hand der Intensitäten die in O_h^4 möglichen Strukturen der Reihe nach diskutieren und dort Halt machen, wo es gelingt, durch die geringste Zahl von Parametern die experimentell gefundenen Werte befriedigend wiederzugeben.

III. Die Diskussion der Parameterwerte. Die Intensitätsverteilung der Diagramme ist insofern besonders charakteristisch als

1. sämtliche Ebenen schwach sind, für welche eine der Kombinationen

$$h + k \qquad h + l \qquad k + l$$

ungerade ist.

Die Mehrzahl der Beugungszentren bilden also flächenzentrierte Gitter.

[1]) Die H-Atome (Ionen) sind hier wegen ihres bisher noch nicht aufgefundenen Reflexionsvermögens nicht mit berücksichtigt.

2. (111) und (333) starke Reflexionen sind, während (222) nur äußerst schwach auftritt.

Diese beiden Tatsachen sowie die Intensitäten einiger anderer Ebenen sind in Tabelle 3 zusammengestellt; zur quantitativen Vermessung der Intensitäten haben wir in einer Kamera mit großer Aufspaltung ein Debye-Scherrerdiagramm gemacht, die erhaltenen Linien mit einem Kochschen Registrierphotometer vermessen und an Hand einer Schwärzungskurve berechnet.

Der Strukturfaktor der Anordnung (A) lautet:

$$
\begin{aligned}
S_{hkl} = {} & S_{Zr}\left(e^{2\pi i\frac{h+k+l}{4}} + e^{2\pi i\frac{h+3k+3l}{4}} + e^{2\pi i\frac{3h+3k+l}{4}} + e^{2\pi i\frac{3h+k+3l}{3}}\right) \\
& + S_F\left(e^{2\pi i\frac{3h+3k+3l}{4}} + e^{2\pi i\frac{3h+k+l}{4}} + e^{2\pi i\frac{h+3k+l}{4}} + e^{2\pi i\frac{h+k+3l}{4}}\right) \\
& + S_N\Big(e^{\pi i\left(h+\frac{l}{2}\right)} + e^{\pi i\left(\frac{h}{2}+l\right)} + e^{\pi i\left(h+\frac{3l}{2}\right)} + e^{\pi i\left(\frac{3h}{2}+l\right)} \\
& + e^{\pi i\left(h+\frac{k}{2}\right)} + e^{\pi i\left(\frac{h}{2}+k\right)} + e^{\pi i\left(\frac{3h}{2}+k\right)} + e^{\pi i\left(h+\frac{3k}{2}\right)} \\
& + e^{\pi i\left(\frac{k}{2}+l\right)} + e^{\pi i\left(k+\frac{l}{2}\right)} + e^{\pi i\left(k+\frac{3l}{2}\right)} + e^{\pi i\left(\frac{3k}{2}+l\right)}\Big) \\
& + S_F\Big[e^{2\pi i\left(\frac{h}{4}+ku+l(1/2-u)\right)} + e^{2\pi i\left(hu+k(1/2-u)+\frac{l}{4}\right)} + e^{2\pi i\left(h(1/2-u)+\frac{k}{4}+lu\right)} \\
& + e^{2\pi i\left(h(1/2-u)+ku+\frac{l}{4}\right)} + e^{2\pi i\left(hu+\frac{k}{4}+l(1/2-u)\right)} + e^{2\pi i\left(\frac{h}{4}+k(1/2-u)+lu\right)} \\
& + e^{2\pi i\left(hu+k(u+1/2)+\frac{3l}{4}\right)} + e^{2\pi i\left(\frac{3h}{4}+ku+l(1/2+u)\right)} + e^{2\pi i\left(h(u+1/2)+\frac{3k}{4}+lu\right)} \\
& + e^{2\pi i\left(h(u+1/2)+ku+\frac{3l}{4}\right)} + e^{2\pi i\left(hu+\frac{3k}{4}+l(1/2+u)\right)} + e^{2\pi i\left(h\frac{3}{4}+k(1/2+u)+lu\right)} \\
& + e^{2\pi i\left(-hu+k(1/2-u)+\frac{3}{4}l\right)} + e^{2\pi i\left(\frac{3}{4}h-ku+l(1/2-u)\right)} + e^{2\pi i\left(h(1/2-u)+\frac{3k}{4}-lu\right)} \\
& + e^{2\pi i\left(h(1/2-u)-ku+\frac{3}{4}l\right)} + e^{2\pi i\left(-hu+\frac{3}{4}k+l(1/2-u)\right)} + e^{2\pi i\left(\frac{3}{4}h+k(1/2-u)-lu\right)} \\
& + e^{2\pi i\left(-hu+k(1/2+u)+\frac{l}{4}\right)} + e^{2\pi i\left(\frac{h}{4}-ku+l(1/2+u)\right)} + e^{2\pi i\left(h(1/2+u)+k\frac{1}{4}-lu\right)} \\
& + e^{2\pi i\left(h(1/2+u)-ku+\frac{1}{4}l\right)} + e^{2\pi i\left(-hu+\frac{k}{4}+l(u+1/2)\right)} + e^{2\pi i\left(\frac{h}{4}+k(1/2+u)-lu\right)}\Big].
\end{aligned}
$$

Setzt man hierin nach dem Vorgange von W. H. Bragg das Reflexionsvermögen einer Atomart gleich ihrer Elektronenzahl, also unter Berücksichtigung der Ionisierungen

$$
\begin{aligned}
S_{Zr} &= 36 \text{ (Hf} = 68), \\
S_F &= 10, \\
S_N &= 10,
\end{aligned}
$$

so erhält man

$$S_{111} = -40,4\,i + 9,4\,.\,i + 11,0\,i + 9,12\,(\cos 2\,\pi u - 1)\,i,$$
$$S_{222} = -40,4 - 9,4 - 11,12 - 9,12\,(\cos 8\,\pi u + 1),$$
$$S_{333} = -40,4\,.\,i + 9,4\,i - 11,0\,.\,i + 9,12\,(\cos 12\,\pi u - 1)\,i.$$

Die Intensitäten sind den Quadraten dieser Ausdrücke proportional. Um (222) neben (111) und (333) möglichst schwach zu machen, hat man $\cos 8\,\pi u + 1 = 0$ zu setzen. Aber selbst in diesem günstigsten Falle verhalten sich die Quadrate der Strukturfaktoren wie

$$S^2_{111} : S^2_{222} : S^2_{333} \sim 53,820 : 77,584 : 43,820.$$

Es ist also in der Anordnung (A) durch keine Wahl von u möglich, den Gang der gefundenen Intensitäten von (111), (222) und (333) auch nur annähernd wiederzugeben. Es wirken nämlich bei der zweiten Ordnung alle Atomarten mit demselben Vorzeichen zusammen, so daß man im besten Falle den Einfluß der 24 F-Atome zum Verschwinden bringen, ihn aber nicht gegen die anderen Atome zur Wirkung bringen kann. Die

Tabelle 3.

Indizierung	Häufigkeitszahl	Polarisationsfaktor	Lorentzfaktor	Ansprechfaktor	Intensität		berechnet
					photometrisch gemessen	visuell geschätzt	
110	6	0,98	0,50	1,01	—	s schw	18
111	4	0,98	0,33	1,01	100	ss st	58
200	3	0,97	0,25	1,02	75	st	38
220	6	0,95	0,13	1,03	90	s st	53
310	24	0,94	0,10	1,04	6	s schw	6
311	12	0,93	0,091	1,04	70	st	36
222	4	0,92	0,084	1,04	—	—	0,1
400	3	0,89	0,063	1,06	60	st	30
331	12	0,87	0,053	1,07	15	s schw	11
420	24	0,87	0,050	1,07	45	m	42
422	12	0,84	0,042	1,09	40	m st	21
333	4	0,82	0,040	1,10	45	m st	20
511	12	0,81	0,037	1,11	30	m st	15
440	6	0,79	0,031	1,13	—	m st	10
531	24	0,77	0,029	1,15	—	m st	9,5
600	3	0,75	0,028	1,15	—	schw	9,5
620	24	0,72	0,025	1,18	—	m st—schw	30
533	12	0,71	0,023	1,19	—	schw	18
640	24	0,66	0,019	1,24	—	schw	10
551	12	0,67	0,020	1,24	—	s schw	4
731	24	0,59	0,017	1,30	—	schw	10
800	3	0,57	0,016	1,35	—	s schw	5
751	24	0,55	0,013	1,43	—	schw	10
911	12	0,56	0,012	1,51	—	s schw	6
931	24	0,60	0,011	1,62	—	schw	8
771	12	0,69	0,010	1,77	—	ss schw	4

Anordnung (B), welche als nächste in Betracht kommt, besitzt für die Zirkon-, Stickstoff- und Fluorionen in den Lagen ohne Freiheitsgrad denselben Strukturfaktor. Nur die Amplitude der 24 Fluorionen mit C_s ist jetzt anders, sie lautet:

$$\begin{aligned} S_F = 10\,[&e^{2\pi i(hu+ku+lv)} + e^{2\pi i(hv+ku+lu)} + e^{2\pi i(hu+kv+lu)} \\ &+ e^{2\pi i(hu-ku-lv)} + e^{2\pi i(-hv+ku-lu)} + e^{2\pi i(-hu-kv+lu)} \\ &+ e^{2\pi i(-hu+ku-lv)} + e^{2\pi i(-hv-ku+lu)} + e^{2\pi i(hu-kv-lu)} \\ &+ e^{2\pi i(-hu-ku+lv)} + e^{2\pi i(hv-ku-lu)} + e^{2\pi i(-hu-kv-lu)} \\ &+ e^{2\pi i(h(^1/_2-u)+k(^1/_2-u)+l(^1/_2-v))} + e^{2\pi i(h(^1/_2-v)+k(^1/_2-u)+l(^1/_2-u))} \\ &+ \cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot + e^{2\pi i(h(^1/_2+u)+k(^1/_2-v)+l(^1/_2+u))}]. \end{aligned}$$

Für (111), (222) und (333) ergeben sich Ausdrücke, in welchen man wieder durch keine Wahl von u und v es erreichen kann, daß (111) und (333) stark, (222) aber wesentlich schwächer auftritt; die Intensitäten sind hier im günstigsten Falle proportional den Größen

$$\begin{aligned} S^2_{111} &\sim 55000, \\ S^2_{222} &\sim 70000, \\ S^2_{333} &\sim 55000. \end{aligned}$$

Die Anordnung (C) besitzt folgenden Strukturfaktor für die 24 F-Ionen:

$$S_F = 10[e^{2\pi i(hv+kv+lw)} + e^{2\pi i(hw+kv+lv)} + e^{2\pi i(hv+kw+lv)} + \ldots]$$

und für die N-Ionen

$$\begin{aligned} S_N = 10\,[&e^{2\pi i hu} + e^{2\pi i ku} + e^{2\pi i lu} + e^{-2\pi i hu} + e^{-2\pi i ku} + e^{-2\pi i lu} \\ &+ e^{2\pi i(l+k+h(^1/_2+u))} + e^{2\pi i(h+l+k(^1/_2+u))} + e^{2\pi i(h+k+l(^1/_2+u))} \\ &+ e^{2\pi i(k+l+h(^1/_2-u))} + e^{2\pi i(h+l+k(^1/_2-u))} + e^{2\pi i(h+k+l(^1/_2-u))}]. \end{aligned}$$

Hierzu ist noch die Strukturamplitude der vier Zirkonionen und der vier Fluorionen zu addieren.

Für die drei ersten Ordnungen von (111) spezialisiert lautet die Summe:

$$\begin{aligned} S_{111} &= -104\,i + 120\,i\,[\cos 4\pi u - 1], \\ S_{222} &= -184 - 120\,[1 + \cos 8\pi u] + 120 \cos 4\pi v, \\ S_{333} &= -104\,i + 120\,i\,[1 - \cos 12\pi u], \end{aligned}$$

wobei u der Parameter der Fluorionen in der 24zähligen Lage, v der Parameter der N-Ionen ist. Wollte man hier (222) gegen (111) und (333) sehr schwach machen, so hat man zunächst $u \sim 1/8$ zu setzen; dann erhält man die Ausdrücke:

$$\begin{aligned} S_{111} &= -224\,i, \\ S_{222} &= -184 + 120\,.\cos 4\pi v, \\ S_{333} &= -224\,i. \end{aligned}$$

Wählt man hierin $v \sim 1/16$, so erhält man die Werte:

$$S_{111} : S_{222} : S_{333} = 224^2 : 99^2 : 224^2.$$

Wird $v < 1/16$, so gestaltet sich das Verhältnis zwar noch etwas günstiger, läßt sich aber nur bei Wahl eines sehr kleinen Wertes von v auf das experimentell gefundene bringen. Ein derartiger v-Wert würde aber zur Folge haben, daß die Abstände benachbarter (NH_4)-Gruppen im Gitter kleiner als 0,5 Å sein müßten, was wohl nicht gut angenommen werden kann.

Es ist also nicht möglich, durch eine der Anordnungen (A), (B) und (C) eine befriedigende Wiedergabe der experimentell gefundenen Intensitäten zu erreichen, so daß man auf die dreiparametrige Struktur (D) geführt wird. Hier lautet der Strukturfaktor von (111), (222) und (333)

$$\begin{aligned} S_{111} &= -104\,i + 12\,i \sin 2\pi v (\cos 4\pi w - 1), \\ S_{222} &= -184 + 120 \cos 4\pi u + 12 \cos 4\pi v (1 + \cos 8\pi w), \\ S_{333} &= -104\,i + 12\,i \sin 6\pi v (\cos 12\pi w - 1). \end{aligned}$$

Trachtet man hier die gefundenen Intensitäten von (111), (222) und (333) möglichst gut wiederzugeben, so kommt man zu Werten, welche zwischen

$$\begin{aligned} 0{,}15 &< u < 0{,}21, \\ 0{,}42 &< v < 0{,}48, \\ 0{,}23 &< w < 0{,}28 \end{aligned}$$

liegen.

Mit diesen Werten, welche keine unwahrscheinlich engen Annäherungen der einzelnen Ionen aneinander ergeben, wurden nun die Intensitäten der in der Tabelle 3 enthaltenen Ebenen berechnet. In den Spalten dieser Tabelle sind die berechneten Intensitäten der ausgewählten Ebenen, sowie die Häufigkeitszahlen, die Lorentzfaktoren, die Polarisationsfaktoren, die Richtungsfaktoren und in der vorletzten und drittletzten Spalte die photometrierten und geschätzten Intensitäten angeführt, deren Übereinstimmung mit den berechneten dem Gange nach ganz befriedigend erscheint.

Wir haben nun noch versucht [1], andere Kombinationen der Parameterwerte zur Darstellung der Intensitäten zu verwenden. Dabei hat sich ergeben, daß die oben angeführten Werte (mit Einschluß eines kleinen Bereiches rechts und links daran) die einzigen sind, welche die gefundenen

---

[1]) Wir möchten auf die Mitteilung der diesbezüglichen längeren Rechnung hier verzichten.

Intensitäten wiedergeben, ohne unwahrscheinliche Ionenlagen im Gitter zu verlangen; es sind also die einzigen, welche mit den Experimenten in befriedigendem Einklang stehen.

Der Elementarkörper der Anordnung (D) ist in Fig. 1 gezeichnet. Greift man ein Zirkonion (Hafniumion) heraus, so ist dieses zunächst im Oktaederverband von sechs F-Ionen der einen Art umgeben, welche vom Zentralion eine Entfernung von 1,77 und voneinander eine solche von 2,5 Å besitzen; sie sind in der ersten Koordinationssphäre eingelagert und bilden mit dem Zentralion zusammen das Komplexion $ZrF_6(HfF_6)$. Um dieses Komplexion, welches die Eigensymmetrie D_{3d} besitzt, liegen sechs NH_4-Gruppen so, daß ihre Entfernung vom Schwerpunkt des Komplexions 3,52 Å beträgt. Vom nächstgelegenen F-Ion des Komplexions sind diese Gruppen 2,71 Å entfernt. Sie können als zweite Koordinationssphäre aufgefaßt werden und vermitteln die Bindung zu dem Gitter der F-Ionen der anderen Art. Sie sind nämlich in bezug auf diese Ionen genau so gelegen, wie in bezug auf die (ZrF_6)-Ionen. Endlich lagern sich um diese zweite Sphäre herum sechs F-Ionen der anderen Art, wieder im Oktaederverband mit einer Entfernung von 4,66 Å vom Schwerpunkt der ZrF_6-Ionen und bilden innerhalb des Gitters eine dritte Sphäre hochsymmetrischer Koordination.

Fig. 1.
Die (MeF_6)-Ionen sind als Kreise mit einem Punkt angedeutet; die F-Ionen sind als Kreuze, die N-Ionen als Punkte gezeichnet.

Greift man andererseits ein F-Ion der zweiten Art heraus, so findet man es in erster Sphäre von sechs (NH_4)-Gruppen mit der Symmetrie D_{3d} umgeben, während in zweiter Sphäre sechs (ZrF_6)-Ionen im Oktaederverband sich herumlagern. Die ZrF_6-Ionen einerseits und die F-Ionen andererseits bilden je ein flächenzentriertes Gitter, deren Verbindung durch das Gitter der $NH\text{-}_4$Gruppen bewirkt wird.

Die Anordnung (D) in O_h^4 mit den Parametern

$$0{,}15 < u < 0{,}21;\quad 0{,}42 < v < 0{,}48;\quad 0{,}23 < w < 0{,}28,$$

steht also mit sämtlichen experimentellen Befunden in hinreichendem Einklang. Sollte aber durch kristallographische Messungen die hexakisoktaedrische Klassse widerlegt werden, so müßte man auf die Raumgruppen O^2 bzw. T_h^2 zurückgreifen.

In O^2 gibt es zwölf Anordnungen mit drei Parametern und fünf Anordnungen mit vier Parametern, darunter auch die Anordnung (D) von O_h^4 mit geringerer Eigensymmetrie der Punktlagen.

In T_h^2 gibt es zwei Anordnungen mit vier Parametern, darunter die Anordnung (D) von O_h^4 mit geringerer Eigensymmetrie.

Die in Fig. 1 gezeigte Atomanordnung ist also in allen drei in Frage kommenden Raumgruppen realisierbar[1]).

Aus ihr geht hervor, daß auch bei dieser Substanz die erste Koordinationssphäre im Gitter ihre Bedeutung beibehält, und daß hier noch neue, weiter außen gelegene hochsymmetrische Anordnungen hinzutreten, welche den Wernerschen Koordinationsbegriff im Gitter ergänzen und erweitern.

Wir haben schließlich noch auf Grund der Dichtebestimmungen der Elementarkörpergrößen und des uns von Herrn Prof. v. Hevesy angegebenen Zirkongehalts des Hafniumsalzes (15 Proz. Zirkonsalz) eine Abschätzung des Atomgewichtes des Hf durchgeführt und aus der Formel

$$277 \cdot \frac{15}{100} + \frac{85\,x}{100} = \frac{2{,}80\;V}{1{,}649\,.\,4}$$

für das Molekulargewicht $(NH_4)_3HfF_7$ den Wert 366 erhalten, welcher mit einem Fehler von etwa 3 Proz. behaftet sein dürfte, so daß das Atomgewicht des Hf sich zu $179 \pm 5{,}4$ ergibt.

Herrn Direktor Dr. Ollendorf und Herrn Dr. J. Eggert von der Agfa sind wir für die liebenswürdige Überlassung von empfindlichen Agfa-Röntgenfilmen zu großem Danke verpflichtet.

---

[1]) Es wäre natürlich möglich, daß eine der mehrparametrigen Strukturen in T_h^2 bzw. O^2 die gefundenen Verhältnisse besser wiedergibt, als die hier vorgeschlagene Anordnung mit drei Parametern; wir glauben aber, daß die Genauigkeit der Intensitätsmessungen (etwa 15 Proz.) in diesem Falle nicht ausreicht, um eine noch eingehendere Diskussion der Parameterverhältnisse zu rechtfertigen. Wir möchten daher die hier angegebenen Parameter als einen für die angewendete Meßgenauigkeit hinreichenden Vorschlag ansehen.

Über eine mögliche Lösung der Maxwellschen Gleichungen.

Von **Felix Joachim v. Wiśniewski** in Łazin (Polen).

(Eingegangen am 22. Juli 1924.)

In dieser Arbeit werde ich zeigen, daß die Maxwellschen Differentialgleichungen des elektromagnetischen Feldes eines beschleunigten Elektrons eine Lösung zulassen, die die Eigenschaft hat, daß das beschleunigte Elektron keine Energie emittiert. Den Grund für eine solche Lösung finde ich in der Annahme, daß die Abhängigkeit des Feldes von der Zeit nur vermittelst der Koordinaten gegeben ist. Diese Lösung entspricht den statistischen Bahnen der Elektronen im Innern der Atome, da diese nach Bohr keine Energie strahlen sollen.

I. Sei E die Intensität des elektrischen und H die Intensität des magnetischen Feldes eines beschleunigten und mit der Geschwindigkeit v sich bewegenden Elektrons, ϱ die Dichte der Elektrizität, und seien (ξ, η, ζ) die Koordinaten des Elektrons.

Die Maxwellschen Gleichungen lauten dann[1]):

$$\operatorname{rot} H - \frac{1}{c}\frac{\partial E}{\partial t} = 4\pi\frac{\varrho \cdot v}{c}; \quad \operatorname{rot} E + \frac{1}{c}\cdot\frac{\partial H}{\partial t} = 0; \quad \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div}(\varrho v) = 0.$$

$$\operatorname{div} E = 4\pi\varrho; \quad \operatorname{div} H = 0.$$

Durch bekannte Umformungen erhalten wir:

$$\nabla^2 E - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 4\pi\left[\nabla_1\varrho - \frac{v}{c}\left(\frac{v}{c}\nabla_1\varrho\right)\right] + 4\pi\varrho\left[\frac{dv}{dt} - v\operatorname{div} v\right], \tag{A}$$

$$\nabla^2 H - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 H}{\partial t^2} = -4\pi\operatorname{rot}\frac{\varrho \cdot v}{c}, \tag{B}$$

wo

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}; \quad \nabla_1 = i\frac{\partial}{\partial x} + j\frac{\partial}{\partial y} + k\frac{\partial}{\partial z},$$

x, y, z sind die Koordinaten eines Punktes des Feldes.

Wir setzen weiter fest, daß das elektromagnetische Feld nur durch Vermittlung der Koordinaten ξ, η, ζ des Elektrons von der Zeit abhängt.

Also haben wir:

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\xi'}{c}\frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\eta'}{c}\frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{\zeta'}{c}\cdot\frac{\partial}{\partial \zeta};$$

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} = \frac{\xi'^2}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\eta'^2}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{\zeta'^2}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} + \frac{\xi''}{c^2}\frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\eta''}{c^2}\frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{\zeta''}{c^2}\frac{\partial}{\partial \zeta}$$
$$+ 2\frac{\xi'\eta'}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial \xi \cdot \partial \eta} + 2\frac{\xi'\cdot\zeta'}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial \xi \cdot \partial \zeta} + 2\frac{\eta'\zeta'}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial \eta\,\partial \zeta}.$$

---

[1]) Abraham, Elektromagnetische Theorie der Strahlung.

Da wir aber das Feld im Punkte x, y, z als Funktion der Differenzen $(x-\xi)$, $(y-\eta)$, $(z-\zeta)$ annehmen, so folgt:

$$\frac{\partial}{\partial(x,y,z)} = -\frac{\partial}{\partial(\xi,\eta,\zeta)}; \quad \frac{\partial^2}{[\partial(x,y,z)]^2} = \frac{\partial^2}{[\partial(\xi,\eta,\zeta)]^2}.$$

Für $\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}$ haben wir also:

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} = \frac{\xi'^2}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\eta'^2}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\zeta'^2}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{\xi''}{c^2}\frac{\partial}{\partial x} - \frac{\eta''}{c^2}\cdot\frac{\partial}{\partial y} - \frac{\zeta''}{c^2}\frac{\partial}{\partial z}$$
$$+ 2\frac{\xi'\eta'}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial x\partial y} + 2\frac{\xi'\cdot\zeta'}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial x,\partial z} + 2\frac{\eta'\zeta'}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial y.\partial z}.$$

Wenn wir jetzt die x, y, z so orientieren, daß die x-Achse in die Richtung der Geschwindigkeit fällt, so haben wir

$$\xi' = v; \quad \eta' = \zeta' = 0$$

und

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} = \frac{v^2}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\xi''}{c^2}\frac{\partial}{\partial x} - \frac{\eta''}{c^2}\frac{\partial}{\partial y} - \frac{\zeta''}{c^2}\frac{\partial}{\partial z}.$$

Durch Berücksichtigung dieser Relation in den Gleichungen (A) und (B) erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned}\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} + \frac{\xi''}{c^2}\frac{\partial E}{\partial x} + \frac{\eta''}{c^2}\frac{\partial E}{\partial y} + \frac{\zeta''}{c^2}\frac{\partial E}{\partial z} \\ = 4\pi\left[\nabla_1\varrho - \frac{v}{c}\left(\frac{v}{c}\nabla_1\varrho\right)\right],\end{aligned}\right\} \quad (A')$$

weil

$$\frac{dv}{dt} = v \operatorname{div} v,$$

da

$$\frac{dv}{dt} = \frac{dv}{dx}\cdot v; \quad v \operatorname{div} v = v\frac{dv}{\partial x}.$$

$$\left.\begin{aligned}\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial z^2} + \frac{\xi''}{c^2}\frac{\partial H}{\partial x} + \frac{\eta''}{c^2}\frac{\partial H}{\partial y} + \frac{\zeta''}{c^2}\frac{\partial H}{\partial z} \\ = -4\pi \operatorname{rot}\frac{\varrho\cdot v}{c}.\end{aligned}\right\} \quad (B')$$

Führen wir jetzt statt x, y, z neue Koordinaten u, v, w ein durch folgende Relationen:

$$(du, du_0) = \frac{(dx, d\xi)}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}; \quad (dv, dv_0) = (dy, d\eta); \quad (dw, dw_0) = (d\zeta, d\zeta) \quad (\alpha)$$

und

$$a = \frac{\frac{\xi''}{c^2}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}; \quad b = \frac{\eta''}{c^2}; \quad c = \frac{\zeta''}{c^2}.$$

Die Differentialgleichungen (A′) (B′) nehmen dann folgende Gestalt an:

$$\nabla_\varrho^2 E + a\frac{\partial E}{\partial u} + b\frac{\partial E}{\partial v} + c\,.\frac{\partial E}{\partial w} = 4\pi\,.\left[\nabla_1\varrho - \frac{v}{c}\left(\frac{v}{c}\nabla_1\varrho\right)\right], \qquad (\mathrm{A}'')$$

$$\nabla_\varrho^2 H + a\frac{\partial H}{\partial u} + b\frac{\partial E}{\partial v} + c\frac{\partial E}{\partial w} = -4\pi\,.\,\mathrm{rot}\,\frac{\varrho\,.\,v}{c}, \qquad (\mathrm{B}'')$$

wo

$$\nabla_\varrho^2 = \frac{\partial^2}{\partial u^2} + \frac{\partial^2}{\partial v^2} + \frac{\partial^2}{\partial w^2}.$$

Durch Integration der Gleichungen (α) bei konstantem v erhalten wir

$$u - u_0 = \frac{x-\xi}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}; \quad v - v_0 = y - \eta; \quad w - w_0 = z - \zeta. \qquad (\overline{\varpi})$$

Aus der Annahme, daß das Feld eines Elektrons nur eine Funktion von $(x-\xi)$, $(y-\eta)$, $(z-\zeta)$ ist, folgt, daß es ebenfalls eine Funktion von $(u-u_0)$, $(v-v_0)$, $w-w_0)$ ist.

Daraus folgt, daß auch

$$\frac{\partial}{\partial(u,v,w)} = -\frac{\partial}{\partial(u_0\,v_0\,w_0)}, \quad \frac{\partial^2}{[\partial(u,v,w)]^2} = \frac{\partial^2}{[\partial(u_0,v_0,w_0)]^2} \qquad (\delta)$$

ist.

Durch Einführung dieses in die Gleichungen (A″) (B″) erhalten wir:

$$\nabla_{\varrho^0}^2 E - a\frac{\partial E}{\partial u_0} - b\frac{\partial E}{\partial v_0} - c\frac{\partial E}{\partial w_0} = 4\pi\left[\triangle_1\varrho - \frac{v}{c}\left(\frac{v}{c}\triangle_1\varrho\right)\right], \quad (\mathrm{A}''')$$

$$\nabla_{\varrho^0}^2 H - a\frac{\partial H}{\partial u_0} - b\frac{\partial H}{\partial v_0} - c\frac{\partial H}{\partial w_0} = -4\pi\,.\,\mathrm{rot}\,\frac{\varrho\,.\,v}{c}, \qquad (\mathrm{B}''')$$

wo

$$\nabla_{\varrho^0}^2 = \frac{\partial^2}{\partial u_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial v_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial w_0}.$$

Die Lösungen dieser Gleichungen sind[1]):

$$E(u,v,w) = -\iiint\left[\nabla_1\varrho - \frac{v}{c}\left(\frac{v}{c}\nabla_1\varrho\right)\right]\varphi(u,v,w,u_0,v_0,w_0)\,du_0\,dv_0\,dw_0 \quad (\mathrm{C})$$

$$H(u,v,w) = +\iiint \mathrm{rot}\,\frac{\varrho\,.\,v}{c}\,\varphi(u,v,w,u_0\,v_0\,w_0)\,du_0\,dv_0\,dw_0, \qquad (\mathrm{D})$$

[1]) Edouard Goursat, Cours d'analyse mathématique, Tome III.

wo φ eine partikuläre Lösung der Gleichung

$$\nabla^2_{\varrho_0} \varphi + a \frac{\partial \varphi}{\partial u_0} + b \frac{\partial \varphi}{\partial v_0} + c \frac{\partial \varphi}{\partial w_0} = 0 \qquad (\beta)$$

ist.

Wenn man in (β)

$$\varphi(u, v, w, u_0, v_0 w_0) = \lambda(u, v, w, u_0 v_0 w_0)\, e^{\frac{a}{2}(u-u_0)+\frac{b}{2}(v-v_0)+\frac{c}{2}(w-w_0)}$$

einsetzt, so reduziert sich (β) zur folgenden Gleichung:

$$\nabla^2_{\varrho_0} \lambda - \varkappa^2 \lambda = 0, \qquad (\beta')$$

wo

$$\varkappa = \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}$$

gesetzt ist.

Die partikuläre Lösung von (β') ist

$$\lambda = \frac{e^{-\varkappa \cdot r}}{r},$$

wo

$$r^2 = (u - u_0)^2 + (v - v_0)^2 + (w - w_0)^2.$$

Durch Einsetzen dieses in φ erhalten wir

$$\varphi = \frac{1}{r} e^{-\varkappa \cdot r + \frac{a}{2}(u-u_0) + \frac{b}{2}(v-v_0) + \frac{c}{2}(w-w_0)}. \qquad (\gamma)$$

Wie leicht zu sehen ist, haben wir

$$i \cdot \left[\nabla_1 \varrho - \frac{v}{c}\left(\frac{v}{c} \nabla_1 \varrho\right)\right] = \frac{\partial \varrho}{\partial \xi}\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right),$$

$$j \cdot \left[\nabla_1 \varrho - \frac{v}{c}\left(\frac{v}{c} \nabla_1 \varrho\right)\right] = \frac{\partial \varrho}{\partial \eta},$$

$$k \cdot \left[\nabla_1 \varrho - \frac{v}{c}\left(\frac{v}{c} \nabla_1 \varrho\right)\right] = \frac{\partial \varrho}{\partial \zeta},$$

$$i \cdot \operatorname{rot} \frac{\varrho v}{c} = 0; \quad j \cdot \operatorname{rot} \frac{\varrho \cdot v}{c} = \frac{v}{c} \frac{\partial \varrho}{\partial \zeta}; \quad k \cdot \operatorname{rot} \frac{\varrho v}{c} = -\frac{v}{c} \frac{\partial \varrho}{\partial \eta}$$

oder:

$$i \cdot \left[\nabla_1 \varrho - \frac{v}{c}\left(\frac{v}{c} \nabla_1 \varrho\right)\right] = \frac{\partial \varrho}{\partial u_0} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}},$$

$$j \cdot \left[\nabla_1 \varrho - \frac{v}{c}\left(\frac{v}{c} \nabla_1 \varrho\right)\right] = \frac{\partial \varrho}{\partial v_0},$$

$$k \cdot \left[\nabla_1 \varrho - \frac{v}{c}\left(\frac{v}{c} \nabla_1 \varrho\right)\right] = \frac{\partial \varrho}{\partial w_0},$$

$$i \cdot \operatorname{rot} \frac{\varrho v}{c} = 0; \quad j \cdot \operatorname{rot} \frac{\varrho v}{c} = \frac{v}{c} \frac{\partial \varrho}{\partial v}; \quad k \cdot \operatorname{rot} \frac{\varrho \cdot v}{c} = -\frac{v}{c} \frac{\partial \varrho}{\partial v_0}.$$

Wenn wir dieses in die Ausdrücke von

$$E_x = iE; \quad E_y = j \cdot E; \quad E_z = k \cdot E; \quad H_x = iH; \quad H_y = j \cdot H; \quad H_z = kH$$

setzen, so erhalten wir:

$$E_x = -\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}} \cdot \iiint \frac{\partial \varrho}{\partial u_0} \cdot \varphi \cdot du_0\, dv_0\, dw_0,$$

$$E_y = -\iiint \frac{\partial \varrho}{\partial v_0} \cdot \varphi \cdot du_0 \cdot dv_0 \cdot dw_0,$$

$$E_z = -\iiint \frac{\partial \varrho}{\partial w_0} \cdot \varphi \cdot du_0\, dv_0 \,.\, dw_0,$$

$$H_x = 0,$$

$$H_y = \frac{v}{c} \iiint \frac{\partial \varrho}{\partial w_0} \varphi \,.\, du_0\, dv_0\, dw_0,$$

$$H_z = -\frac{v}{c} \cdot \iiint \frac{\partial \varrho}{\partial v_0} \cdot \varphi \,.\, du_0\, dv_0 \,.\, dw_0.$$

Da aber [1])

$$\iiint \frac{\partial \varrho}{\partial s} \cdot \varphi \cdot du_0\, dv_0\, dw_0 = -\iiint \varrho \frac{\partial \varphi}{\partial s} du_0\, dv_0\, dw_0 + \iint \varrho \cdot \varphi \cos(s \,.\, n)\, d\sigma,$$

wo

$$s = u_0, v_0, w_0$$

ist, so haben wir für die Komponente von E und H:

$$E_x = \sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}} \cdot \iiint \varrho \frac{\partial \varphi}{d u_0} du_0\, dv_0\, dw_0 - \sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}} \cdot \iint_{\Sigma} \varrho \cdot \varphi \cdot \cos(n u_0)\, d\sigma,$$

$$E_y = \iiint \varrho \frac{\partial \varphi}{\partial v_0} du_0\, dv_0\, dw_0 - \iint_{\Sigma} \varrho \cdot \varphi \cdot \cos(n v_0)\, d\sigma,$$

$$E_z = \iiint \varrho \frac{\partial \varphi}{\partial v_0} du_0\, dv_0\, dw_0 - \iint_{\Sigma} \varrho \cdot \varphi \cdot \cos(n \,.\, w_0)\, d\sigma,$$

$$H_x = 0; \quad H_y = -\frac{v}{c} E_z; \quad H_z = \frac{v}{c} E_y.$$

Das Flächenintegral erstreckt sich über eine Fläche Σ, die aus einer Kugelfläche Σ_0 von unendlich kleinem Radius und aus einer Kugelfläche Σ_1 von unendlich großem Radius zusammengesetzt ist. Die beiden Kugelflächen haben als gemeinsamen Mittelpunkt den Punkt u, v, w des Feldes.

---

[1]) Riemann-Weber, Die partiellen Differentialgleichungen, 1. Band.

Da aber auf einer Kugelfläche im Mittel

$$\overline{\cos(n u_0)} = \overline{\cos(n v_0)} = \overline{\cos(n w_0)} = 0$$

ist, so folgt

$$\iint_\Sigma \varrho \cdot \varphi \cdot \cos(n u_0)\, d\sigma = \iint_\Sigma \varrho \cdot \varphi \cos(n v_0)\, d\sigma = \iint_\Sigma \varrho \cdot \varphi \cdot \cos(n w_0)\, d\sigma = 0$$

und:

$$E_x = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \cdot \iiint \varrho \frac{\partial \varphi}{\partial u_0} du_0 dv_0 dw_0,$$

$$E_y = \iiint \varrho \frac{\partial \varphi}{\partial v_0} du_0 dv_0 dw_0,$$

$$E_z = \iiint \varrho \frac{\partial \varphi}{\partial w_0} du_0 dv_0 dw_0.$$

Wir führen nun eine neue Größe ϱ' ein, die durch folgende Gleichung definiert ist:

$$\varrho' = \varrho \cdot \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}.$$

Wenn wir jetzt ϱ' statt ϱ in die Ausdrücke von E_x, E_y, E_z setzen, so erhalten wir:

$$E_x = \iiint \varrho' \frac{\partial \varphi}{\partial u_0} du_0 dv_0 dw_0,$$

$$E_y = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \cdot \iiint \varrho' \frac{\partial \varphi}{\partial v_0} du_0 dv_0 dw_0,$$

$$E_z = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \cdot \iiint \varrho' \frac{\partial \varphi}{\partial w_0} du_0 dv_0 dw_0.$$

Setzen wir:

$$E_u = \iiint \varrho' \frac{\partial \varphi}{\partial u_0} du_0 dv_0 dw_0,$$

$$E_v = \iiint \varrho' \frac{\partial \varphi}{\partial v_0} du_0 dv_0 dw_0,$$

$$E_w = \iiint \varrho' \frac{\partial \varphi}{\partial w_0} du_0 dv_0 dw_0$$

und führen dies in die Ausdrücke von E_x, E_y, E_z ein, so erhalten wir die bekannten Einsteinschen Relationen:

$$E_x = E_u, \quad E_y = \frac{E_v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad E_z = \frac{E_w}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

Aus der Deutung der Einsteinschen Relationen folgt, daß das Bezugssystem (u, v, w) mit derselben Geschwindigkeit v sich gegen das Bezugssystem (x, y, z) bewegen muß wie das Elektron, mit dem einzigen Unterschiede, daß für das Bezugssystem (u, v, w) die Geschwindigkeit als konstant angesehen werden soll, so daß das Elektron gegen (u, v, w) beschleunigt ist. E_u, E_v, E_w sind Feldstärken im Achsensysteme (u, v, w).

Nach dieser Deutung von E_u, E_v, E_w erhalten wir

$$\operatorname{div} E_\varrho = 4\pi\varrho', \tag{δ}$$

wo

$$E_\varrho^2 = E_u^2 + E_v^2 + E_w^2, \qquad \operatorname{div} E_\varrho = \frac{\partial E_u}{\partial u} + \frac{\partial E_v}{\partial v} + \frac{\partial E_w}{\partial w}$$

ist.

Daß diese Relation in Wirklichkeit befriedigt wird, werden wir leicht zeigen.

Aus (δ) folgt:

$$(E_u, E_v, E_w) = -\iiint \varrho' \left(\frac{\partial\varphi}{\partial u}, \frac{\partial\varphi}{\partial v}, \frac{\partial\varphi}{\partial w}\right) du_0\, dv_0\, dw_0. \tag{E}$$

Durch Einsetzen dieser Werte in (δ) erhalten wir

$$\operatorname{div} E_\varrho = -\iiint \Big[\varrho' \nabla_\varrho^2 \cdot \varphi + \frac{\partial\varrho'}{\partial u}\frac{\partial\varphi}{\partial u} + \frac{\partial\varrho'}{\partial v}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial v} + \frac{\partial\varrho'}{\partial w}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial w}\Big] du_0\, dv_0\, dw_0.$$

Wenn (u_0, v_0, w_0) eine singuläre Stelle von ϱ' bezeichnet, so haben wir, da (u, v, w) eine singuläre Stelle von φ ist:

$$\operatorname{div} E_\varrho = -\int\limits_{\sigma_\varphi} \varrho' \left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right) d\sigma - \int\limits_{\sigma_\varrho} \varrho' \left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right) d\sigma - \int\limits_{\Sigma} \varrho' \left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right) d\sigma,$$

wo σ_φ die Fläche einer unendlich kleinen um die singuläre Stelle (u, v, w) von φ beschriebenen Kugel, σ_ϱ die Fläche einer unendlich kleinen um die singuläre Stelle (u_0, v_0, w_0) von ϱ' beschriebenen Kugel und Σ eine unendliche Fläche bedeuten.

Wenn wir den Abstand zwischen (u, v, w) und (u_0, v_0, w_0) mit R bezeichen, und den Radius von σ_φ mit r bezeichnen, so haben wir:

1. auf der σ_φ-Fläche

$$\frac{\partial\varphi}{\partial r} = \frac{\partial\varphi}{\partial n} = -\frac{1}{r^2};$$

2. auf der σ_ϱ-Fläche

$$\frac{\partial\varphi}{\partial n} = \frac{\partial\varphi}{\partial R}\frac{\partial R}{\partial n} = \frac{\partial\varphi}{\partial R}\cos(nR);$$

3. auf der Σ-Fläche

$$\frac{\partial \varphi}{\partial n} = 0.$$

Daraus folgt:

$$\int\limits_{\sigma_\varphi} \varrho' \frac{\partial \varphi}{\partial n} d\sigma = 4\pi\varrho', \quad \int\limits_{\sigma_\varrho} \varrho' \frac{\partial \varphi}{\partial n} d\sigma = 0, \quad \int\limits_{\Sigma} \varrho' \frac{\partial \varphi}{\partial n} d\sigma = 0,$$

weil

$$\int\limits_{\sigma_\varphi} d\sigma = 4\pi r^2; \qquad \overline{\cos(\varkappa R)} = 0$$

und endlich

$$\operatorname{div} E_\varrho = 4\pi\varrho'.$$

Beschreiben wir um die singuläre Stelle (u_0, v_0, w_0) von ϱ' eine kleine Kugel s und bezeichnen den ganzen übrigbleibenden Raum durch ν', so haben wir aus (E)

$$(E_u, E_v, E_w) = -\iiint \varrho' \left(\frac{\partial \varphi}{\partial u}, \frac{\partial \varphi}{\partial v}, \frac{\partial \varphi}{\partial w}\right) du_0\, dv_0\, dw_0$$
$$-\iiint\limits_{\nu'} \varrho' \left(\frac{\partial \varphi}{\partial u}, \frac{\partial \varphi}{\partial v}, \frac{\partial \varphi}{\partial w}\right) du_0\, dv_0\, dw_0.$$

Im Raume ν' haben wir

$$\varrho'_{\min} \leqq \varrho' \leqq \varrho'_{\max},$$

so daß

$$\varrho'_{\min} \iiint\limits_{\nu'} \frac{\partial \varphi}{\partial u} du_0\, dv_0\, dw_0 < \iiint\limits_{\nu'} \varrho' \frac{\partial \varphi}{\partial u} du_0\, dv_0\, dw_0$$
$$< \varrho'_{\max} \iiint \frac{\partial \varphi}{\partial u} du_0\, dv_0\, dw_0,$$

woraus durch Anwendung des Greenschen Satzes, wenn wir durch Σ die im Unendlichen sich befindende Fläche, durch σ_ϱ die Fläche auf der Kugel s, und durch σ_φ die Fläche auf einer Kugel bezeichnen, die der singulären Stelle von φ umschrieben ist, erhalten wird:

$$\varrho'_{\min} \cdot \left[\int\limits_{\sigma_\varrho} \varphi \cos(w, n)\, d\sigma + \int\limits_{\sigma_\varphi} \varphi \cos(w, n)\, d\sigma + \int\limits_{F} \varphi \cdot \cos(w, n)\, d\sigma\right]$$
$$< \iiint\limits_{\nu'} \varrho' \frac{\partial \varphi}{\partial u} du_0\, dv_0\, dw_0 < \varrho'_{\max} \cdot \left[\int\limits_{\sigma_\varrho} \varphi \cos(w, n)\, d\sigma + \int\limits_{\sigma_\varphi} \varphi \cos(w, n)\, d\sigma\right.$$
$$\left. + \int\limits_{F} \varphi \cos(w, n)\, d\sigma\right].$$

Da aber im Mittel auf einer Kugelfläche

$$\overline{\cos(w, n)} = 0$$

ist, wo n die Normale zur Kugel bezeichnet, so folgt daß,

$$0 < \iiint_{v'} \varrho' \frac{\partial \varphi}{\partial u} du_0 dv_0 dw_0 < 0,$$

woraus

$$\iiint_{v'} \varrho' \frac{\partial \varphi}{\partial u} du_0 dv_0 dw_0 = 0,$$

und durch ähnliche Rechnungen:

$$\iiint_{v'} \varrho' \frac{\partial \varphi}{\partial v} du_0 dv_0 dw_0 = 0,$$

$$\iiint_{v'} \varrho' \frac{\partial \varphi}{\partial u} du_0 dv_0 dw_0 = 0.$$

Also

$$(E_u, E_v, E_w) = -\iiint_s \varrho' \left(\frac{\partial \varphi}{\partial u}, \frac{\partial \varphi}{\partial v}, \frac{\partial \varphi}{\partial w}\right) du_0 dv_0 dw_0.$$

Da die Kugel s unendlich klein ist, so folgt:

$$E_u = -\varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial u}, \quad E_v = -\varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial v}, \quad E_w = -\varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial w}, \tag{F}$$

wo

$$\varepsilon = \iiint_s \varrho' du_0 dv_0 dw_0$$

gesetzt ist.

Für φ haben wir

$$\varphi = \frac{1}{r} e^{-\varkappa \cdot r + \frac{a}{2}(u - u_0) + \frac{b}{2}(v - v_0) + \frac{c}{2}(w - w_0)}.$$

Für E_x, E_y, E_z erhalten wir aus (E) und (F)

$$\left.\begin{aligned} E_x = -\varepsilon \cdot \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad E_y = -\varepsilon \frac{\frac{\partial \varphi}{\partial y}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \\ E_z = -\varepsilon \cdot \frac{\frac{\partial \varphi}{\partial z}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \end{aligned}\right\} \tag{F_0}$$

wo

$$\varphi = \frac{1}{R} \cdot \frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2} \cos^2 (R v)}}$$

$$\cdot e^{-\varkappa \cdot r \cdot \frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2} \cos^2 (R v)}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} + \frac{a}{2} \frac{x - \xi}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} + \frac{b}{2} (y - \eta) + \frac{c}{2} (z - \zeta)},$$

da

$$r = R \cdot \frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2} \cos^2 (R v)}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

und

$$R^2 = (x - \xi)^2 + (y - \eta)^2 + (z - \zeta)^2.$$

II. Ich gehe jetzt zum Beweise über, daß eine sehr kleine elektrische Ladung ε, die sich in einer beschleunigten Bewegung befindet, keine Energie strahlt.

Die durch eine die Ladung ε umhüllende Fläche E ausgestrahlte Energie ist gleich[1]):

$$S = \frac{1}{4 \pi c} \int_F [E, H] \, d f,$$

wo df das Flächenelement ist.

Da aber

$$H = \frac{1}{c} [v \cdot E]$$

ist, so erhalten wir mittels der Formel

$$[A (B C)] = B (A C) - C (A B)$$

für S:

$$S = \frac{1}{4 \pi c} \int_F [v \,.\, E^2 - E \,.\, (v E)] \, d f.$$

Wenn wir wie früher die X-Achse in die Richtung von v legen, so haben wir

$$(v E) = v \,.\, E_x$$

[1]) **Abraham**, Elektromagnetische Theorie der Strahlung.

und für S_x, S_y, S_z

$$\left.\begin{aligned} S_x &= \frac{1}{4\pi c}\cdot\int\limits_F v\,(E_y^2+E_z^2)\,df,\\ S_y &= \frac{1}{4\pi c}\cdot\int\limits_F v\,E_x E_y\,df,\\ S_z &= \frac{1}{4\pi c}\cdot\int\limits_F v\,E_x E_y\,df, \end{aligned}\right\} \tag{A}$$

wo

$$(E_x, E_y, E_z) = (E_{0x}, E_{0y}, E_{0z})\cdot e^{-\varkappa\,.\,R\,\frac{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}\cos^2(Rv)}}{\sqrt{1-v^2/c^2}}(1-\cos i)}$$

und

$$(E_{0x}, E_{0y}, E_{0z}) = \frac{\varepsilon}{R^3}\left(\frac{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}\cos^2(Rv)}}\right)^3$$

$$\left(1+\varkappa\cdot R\cdot\frac{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}\cos^2(Rv)}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\right)\left(\frac{x-\xi}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}},\ (y-\eta)\,(z-\zeta)\right)$$

$$-\frac{\varepsilon}{2}\frac{(a, b, c)}{R}\cdot\frac{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}\cos^2(Rv)}}$$

ist.

Für große Entfernungen R von der Ladung vereinfachen sich die Ausdrücke von E_{0x}, E_{0y}, E_{0z}. Wir haben dann nämlich:

$$(E_{0x}, E_{0y}, E_{0z}) = \frac{\varepsilon\,.\,\varkappa}{R^2}\left(\frac{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}\cos^2(R_v)}}\right)^2\left(\frac{x-\xi}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}},\ (y-\eta),\ (z-\zeta)\right)$$

$$-\frac{\varepsilon}{2}\frac{(a, b, c)}{R}\cdot\frac{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}\cos^2(R_v)}},$$

$\cos i$ ist definiert durch

$$\varkappa \cdot R \cdot \frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2} \cos^2 (R_v)}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \cdot \cos i = \frac{a}{2} \cdot \frac{x - \xi}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} + \frac{b}{2} (y - \eta) + \frac{c}{2} (z - \zeta).$$

Wir schließen jetzt aus der Integration ein kleines Flächenstück aus, das von einem unendlich dünnen Kegel aus der Fläche F in der Richtung von $\varkappa$ ausgeschnitten ist. Der Öffnungswinkel i_0 dieses Kegels ist durch $\cos i_0 = 1 - \alpha$ gegeben und der Raumwinkel gleich $\bar{\omega}$ gesetzt.

$\bar{\omega}$ und α sind beide sehr klein und, wenn $\alpha = 0$, so wird auch $\bar{\omega} = 0$. Statt der Gleichungen (A) haben wir also:

$$S'_x = \frac{1}{4 \pi c} \cdot \int\limits_{F - \bar{\omega} R^2} v \,.\, (E_y^2 + E_z^2)\, df,$$

$$S'_y = \frac{1}{4 \pi c} \cdot \int\limits_{F - \bar{\omega} R^2} v\, E_x, E_y \, df,$$

$$S'_z = \frac{1}{4 \pi c} \cdot \int\limits_{F - \bar{\omega} R^2} v \,.\, E_x, E_y \, df.$$

Da aber auf der Fläche F, welche einer Kugel vom Radius R gleich gesetzt wird, E_x, E_y, E_z folgenden Bedingungen genügen:

$$(E'^2_{0y} + E'^2_{0z})\, e^{-4\varkappa \frac{R}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}} \leqq E_y^2 + E_z^2 \leqq (E''^2_{0y} + E''^2_{0z})\, e^{-2 \varkappa R \alpha}$$

$$(E'_{0x} \cdot E'_{0s})\, e^{-4\varkappa \frac{R}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}} \leqq E_x, E_s \leqq (E''_{0x}\, E''_{0s})\, e^{-2 \varkappa \alpha R},$$

wo

$$s = y, z$$

und

$$(E'_{0x}, E'_{0y} E'_{0z}) = \frac{\varepsilon \,.\, \varkappa}{R^2} \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) \left(\frac{x - \xi}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, (y - \eta), (z - \zeta)\right) - \frac{\varepsilon}{2} \frac{(a, b, c)}{R}$$

$$(E''_{0x}, E''_{0y} E''_{0z}) = \frac{\varepsilon \,.\, \varkappa}{R^2} \left(\frac{x - \xi}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, (y - \eta), (z - \zeta)\right) - \frac{\varepsilon}{2} \frac{(a, b, c)}{R} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}},$$

so haben wir für S'_x, S'_y, S'_z

$$\left.\begin{array}{l}\frac{v}{4\pi c}\cdot\int\limits_{F-\overline{\omega}R^2}(E'^2_{0y}+E'^2_{0z})e^{-4\varkappa\frac{R}{\sqrt{1-v^2/c^2}}}df \leqslant S'_x \leqslant \frac{v}{4\pi c}\cdot\int\limits_{F-\overline{\omega}R^2}(E''^2_{0y}+E''^2_{0z})e^{-2\varkappa\alpha . R}df\\ \frac{v}{4\pi c}\int\limits_{F-\overline{\omega}R^2}E'_{0s}E'_{0x}e^{-4\varkappa\frac{R}{\sqrt{1-v^2/c^2}}}df \leqslant S'_s \leqslant \frac{v}{4\pi c}\cdot\int\limits_{F-\overline{\omega}R^2}E''_{0x}E''_{0s}e^{-2\varkappa . \alpha . R}df,\end{array}\right\}\text{(B)}$$

wo

$$s = y, z.$$

Da jetzt

$$\int df = (4\pi - \overline{\omega})R^2,$$

und im Mittel

$$\overline{E'^2_{0y}} + \overline{E'^2_{0z}} = \frac{\varepsilon}{R^2}\left[\frac{2}{3}\varkappa^2\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right) + \frac{b^2+c^2}{4}\right] = \frac{\varDelta'}{R^2},$$

$$\overline{E''^2_{0y}} + \overline{E''^2_{0z}} = \frac{\varepsilon^2}{R^2}\left[\frac{2}{3}\varkappa^2 + \frac{b^2+c^2}{4}\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)\right] = \frac{\varDelta''}{R^2},$$

$$\overline{E'_{0x}, E'_{0y}} = \frac{\varepsilon^2}{4}\frac{a . b}{R^2}; \quad \overline{E'_{0x}, E'_{0z}} = \frac{\varepsilon^2}{4}\frac{a . c}{R^2},$$

$$\overline{E''_{0x}E''_{0y}} = \frac{\varepsilon^2}{4}\frac{a . b}{R^2}\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right), \quad \overline{E''_{0x}E''_{0z}} = \frac{\varepsilon^2}{4}\frac{a . c}{R^2}\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right),$$

weil

$$\overline{(x-\xi)^2} = \overline{(y-\eta)^2} = \overline{(z-\zeta)^2} = \frac{1}{3}R^2; \overline{(x-\xi)(y-\eta)} = \overline{(x-\xi)(z-\zeta)} = 0,$$

$$\overline{(x-\xi)} = \overline{(y-\eta)} = \overline{(z-\zeta)} = 0,$$

so folgt aus (B)

$$\left.\begin{array}{l}\frac{(4\pi-\overline{\omega}) . v . \varepsilon^2}{4\pi . c}\varDelta' e^{-4\varkappa\frac{R}{\sqrt{1-v^2/c^2}}} \leqslant S'_x \leqslant \frac{(4\pi-\overline{\omega})v . \varepsilon^2}{4\pi . c}\varDelta'' e^{-2\varkappa\alpha R},\\ \frac{(4\pi-\overline{\omega})v . \varepsilon^2}{16\pi . c}\cdot(ab)e^{-4\varkappa\frac{R}{\sqrt{1-v^2/c^2}}} \leqslant S'_y \leqslant \frac{(4\pi-\overline{\omega})v . \varepsilon^2}{4\pi c}(a . b)e^{-2\varkappa\alpha R},\\ \frac{(4\pi-\overline{\omega}) . v . \varepsilon^2}{16\pi . c}(ac)e^{-4\varkappa\frac{R}{\sqrt{1-v^2/c^2}}} \leqslant S'_z \leqslant \frac{(4\pi-\omega)v . \varepsilon^2}{4\pi . c}(a, c)e^{-2\varkappa\alpha R}.\end{array}\right\}\text{(B')}$$

Befindet sich diese Fläche F in unendlicher Entfernung ($R = \infty$), so erhalten wir:

$$0 \leqslant S'_x \leqslant 0; \quad 0 \leqslant S'_y \leqslant 0; \quad 0 \leqslant S'_z \leqslant 0$$

und

$$S'_x = S'_y = S'_z = 0$$

unabhängig von $\overline{\omega}$.

Für die Differenzen

$$(S_x' - S_x); \quad (S_y' - S_y); \quad (S_z' - S_z)$$

haben wir

$$S_x' - S_x = \frac{v}{c}(E_{0x}^2 + E_{0z}^2)\,\overline{\omega},$$

$$S_y' - S_y = \frac{v}{c} E_{0y} \cdot E_{0x}\,\overline{\omega}; \quad S_z' - S_z = \frac{v}{c} E_{0x} \cdot E_{0z}\,\overline{\omega},$$

da wir in E_x, E_y, E_z $\cos i_\nu = 1$ gesetzt haben.

Wie man sieht, streben die Differenzen $(S_x' - S_x)$; $(S_y' - S_y)$; $(S_z' - S_z)$ mit $\overline{\omega}$ gegen Null, so daß wir für $\overline{\omega} = 0$ haben:

$$S_x' = S_x; \quad S_y' = S_y; \quad S_z' = S_z$$

und

$$S_x = S_y = S_z = 0,$$

was zu beweisen war.

III. Es bleibt noch übrig, den Ausdruck der Energie des elektromagnetischen Feldes eines in beschleunigter Bewegung sich befindenden Quantums ε der Elektrizität zu suchen. Wenn wir diese Energie mit U bezeichnen, so haben wir

$$U = \frac{1}{8\pi}\iiint [E_x^2 + E_y^2 + E_z^2 + H_y^2 + H_z^2]\,dx\,dy\,dz,$$

da in dem hier gewählten Bezugssysteme

$$H_x = 0$$

ist. Führen wir jetzt aus der Formel (E) und (α), die mit dem Quantum ε momentan verbundenen Achsen u, v, w ein, so haben wir:

$$U = \frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{8\pi}\iiint E_u^2\,du\,dv\,dw + \frac{1}{8\pi}\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \cdot \iiint (E_v^2 + E_w^2)\,du\,dv\,.\,dw$$

$$+ \frac{1}{8\pi}\frac{\frac{v^2}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \cdot \iiint (E_v^2 + E_w^2)\,du\,dv\,.\,dw,$$

wo

$$(E_u, E_v, E_w) = \varepsilon\left[\left(\frac{1}{r^3} + \frac{\varkappa}{r^2}\right)(u - u_0)(v - v_0)(w - w_0) - \frac{1}{2}\frac{(a, b, c)}{r}\right] e^{-\varkappa . r . [1 - \cos(\varkappa r)]}$$

und

$$r^2 = (u - u_0)^2 + (v - v_0)^2 + (w - w_0)^2.$$

Wenn wir bei der Integration einen unendlich dünnen Kegel in der Richtung von $\varkappa$ vom unendlich kleinen Raumwinkel $\overline{\omega}$ und Öffnungswinkel $(\varkappa r)$ [$\cos(\varkappa r) = 1 - \alpha$] ausschließen, so folgt, daß:

$$\varepsilon^2 \iiint \left[\left(\frac{1}{r^3} + \frac{\varkappa}{r^2}\right)(u - u_0) - \frac{1}{2}\frac{a^2}{r}\right]^2 e^{-4\varkappa r}\, du\, dv, dw \leqq \iiint E_u^2\, du\, dv\, dw$$

$$< \varepsilon^2 \iiint \left[\left(\frac{1}{r^3} + \frac{\varkappa}{r^2}\right)(u - u_0) - \frac{1}{2}\frac{a}{r}\right]^2 e^{-2\varkappa\alpha r}\, du\, dv\, dw,$$

und zwei ähnliche Relationen für E_v und E_w. Wenn man aber bemerkt, daß im Mittel

$$\overline{(u - u_0)^2} = \overline{(v - v_0)^2} = \overline{(w - w_0)^2} = \frac{r^2}{3},$$

$$\overline{(u - u_0)} = \overline{(v - v_0)} = \overline{(w - w_0)} = 0,$$

und daß

$$\iiint du\, dv\, dw = (4\pi - \omega) \int r^2\, dr$$

ist, so erhalten wir

$$\int_\sigma^\infty \left[\left(\frac{1}{r^3} + \frac{\varkappa}{r^2}\right)^2 \frac{r^2}{3} + \frac{1}{4}\frac{a^2}{r^2}\right] e^{-4\varkappa r} r^2\, dr \leqq \frac{\iiint E_y^2\, du\, dv\, dw}{(4\pi - \omega)\,\varepsilon^2}$$

$$\leqq \int_\sigma^\infty \left[\left(\frac{1}{r^3} + \frac{\varkappa}{r^2}\right)^2 \frac{r^2}{3} + \frac{1}{4}\frac{a^2}{r^2}\right] e^{-2\varkappa\alpha r} r^2\, dr.$$

Wenn man annimmt, daß für Entfernungen r von der Größenordnung von σ (Radius des Quantums der Elektrizität) $\varkappa r$ und $\varkappa^2 r^2$ klein gegen 1 sind, so erhalten wir, wie eine leichte Rechnung zeigt:

$$\int_\sigma^\infty \left[\left(\frac{1}{r^3} + \frac{\varkappa}{r^2}\right)^2 \frac{r^2}{3} + \frac{1}{4}\frac{a^2}{r^2}\right] e^{-4\varkappa r} r^2\, dr = \frac{1}{3}\frac{1}{\sigma}$$

und

$$\int_\sigma^\infty \left[\left(\frac{1}{r^3} + \frac{\varkappa}{r^2}\right)^2 \frac{r^2}{3} + \frac{1}{4}\frac{a^2}{r^2}\right] e^{-2\varkappa\alpha r} r^2\, dr = \frac{1}{3}\frac{1}{\sigma},$$

woraus folgt, daß

$$\frac{(4\pi - \omega)}{3}\frac{\varepsilon^2}{\sigma} \leqq \iiint E_u^2\, du\, dv\,.\, dw \leqq \frac{4\pi - \overline{\omega}}{3}\frac{\varepsilon^2}{\sigma}.$$

Gehen wir zu der Grenze $\overline{\omega} = 0$ über, so erhalten wir

$$\frac{4\pi}{3}\frac{\varepsilon^2}{\sigma} \leqq \iiint E_u^2\, du\, dv\, dw \leqq \frac{4\pi}{3}\frac{\varepsilon^2}{\sigma}.$$

Aus dieser Ungleichung schließen wir

$$\iiint E_u^2 \, du \, dv \, dw = \frac{4\pi}{3} \frac{\varepsilon^2}{\sigma}.$$

Eine ähnliche Rechnung gibt uns

$$\iiint (E_v^2 + E_w^3) \, du \, dv \, dw = \frac{8\pi}{3} \frac{\varepsilon^2}{\sigma}.$$

Durch Einsetzen dieser Ausdrücke in U erhalten wir

$$U = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon^2}{\sigma} \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right] - \frac{1}{6} \frac{\varepsilon^2}{\sigma} \left[\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} - 1 \right] + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon^2}{\sigma}.$$

Wenn wir dann

$$U_0 = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon^2}{\sigma}$$

setzen, so können wir U wie folgt schreiben:

$$U = \frac{4}{3} U_0 \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right] - \frac{1}{3} U_0 \cdot \left[\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} - 1 \right] + U_0.$$

Die Herleitung des Coulombschen Gesetzes aus den Maxwellschen Spannungen.

Von **Georg Siemens** in Essen.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 9. Juli 1924.)

Das Coulombsche Gesetz bildete ehemals einen integrierenden Bestandteil der sogenannten Fernwirkungstheorie. Mit dem Aufkommen der von Faraday und Maxwell begründeten Anschauungsform über die Fortpflanzung der elektrischen Erscheinungen durch den Raum wurde es zunächst als Fremdkörper empfunden, bis es gelang, das Gesetz in den neuen Vorstellungskomplex organisch einzugliedern. Das geschieht gewöhnlich in der Form, daß man die Änderung bestimmt, welche die Energie des Feldes zweier geladener Körper erfährt, wenn die Körper eine virtuelle Lagenverschiebung erfahren, und aus ihr die Arbeit der Verschiebung und damit die ponderomotorische Kraft ermittelt[1]). Man kann dies Verfahren als ein indirektes bezeichnen, insofern der Ausdruck für die Kraft auf dem Umwege über den Energiebegriff gewonnen wird. Und deshalb entbehrt es auch der Anschaulichkeit: es zeigt nicht unmittelbar, wie die Wirkung sich mit dem elektrischen Felde stetig durch den Raum fortpflanzt. Das mag ferner der Grund dafür sein, weshalb in zusammenfassenden Darstellungen der Elektrizitätslehre häufig das Coulombsche Gesetz immer noch als Erfahrungstatsache an die Spitze der Betrachtungen gestellt oder, was noch mehr der Systematik ermangelt, zwischendurch als empirisch gefunden eingeführt wird. Man vermeidet diese vor allem didaktisch empfundenen Mängel am besten, wenn man, nachdem man die Maxwellschen Tensoren abgeleitet hat, diese quasimechanischen Spannungen zu der ponderomotorischen Kraft zwischen den felderzeugenden Ladungen integriert. Dies mathematisch durchaus elementare Verfahren sei im folgenden dargestellt.

Es sollen zwei Elektrizitätsmengen verschiedenen Vorzeichens, $+q_1 > -q_2$, sich an den Raumpunkten Q_1 und Q_2 eines homogenen

[1]) Z. B. Abraham-Föppl, Theorie der Elektrizität, 5. Aufl., I, § 42.

Dielektrikums mit der absoluten Dielektrizitätskonstanten ε_k[1]) im Abstand r voneinander befinden; die räumliche Ausdehnung von q_1 und q_2 sei der Größe von r gegenüber verschwindend. Andere Ladungen seien nicht in wirksamer Nähe. Da $q_1 > q_2$ angenommen ist, also nicht alle von q_1 ausgehenden Kraft- und Verschiebungsröhren in q_2 münden können, muß angenommen werden, daß sich in sehr großer Entfernung von q_1 und q_2 noch Ladungen vom Betrage $-\Sigma q'_2 = q_1 - q_2$ befinden. Diese kann man sich auf der Innenfläche einer Kugel mit sehr großem Halbmesser gleichmäßig verteilt denken.

Das so entstehende elektrische Feld ist nun der Träger der Kraftwirkungen zwischen den beiden Elektrizitätsmengen. Der als bereits gefunden vorausgesetzte Satz von den Maxwellschen Spannungen besagt, daß in einem beliebigen Punkte eines Feldes mit der Feldstärke $\mathfrak{E}$ eine spezifische Zugspannung in der Richtung der Feldstärke von der Größe $p_x = \frac{1}{2}\varepsilon_k \mathfrak{E}^2$ und eine spezifische Druckspannung normal dazu von der Größe $p_{yz} = -\frac{1}{2}\varepsilon_k \mathfrak{E}^2$ herrscht[2]). Integriert man diese Spannungen über eine Fläche, die sämtliche Röhren des von beiden Mengen erzeugten Feldes, aber jede nur einmal, schneidet, so erhält man die gesamte zwischen q_1 und q_2 wirksame Kraft.

1. Es handelt sich also zunächst darum, eine für diese Operation geeignete Fläche zu finden.

Die Bedingung, daß jede Röhre nur einmal die Integrationsfläche durchsetzen darf, besagt, daß diese eine Äquipotentialfläche sein muß. Die weitere Bedingung, daß alle den beiden Ladungen gemeinsamen Kraftröhren, aber auch nur diese, das wirksame Feld bilden, führt auf eine Äquipotentialfläche, die keine Kraftröhren zwischen q_1 und $-\Sigma q'_2$ enthält.

Bedeutet P' einen beliebigen Aufpunkt in irgend einer Äquipotentialfläche mit den Abständen r'_1 und r'_2 von bzw. q_1 und q_2, so ist die Gleichung dieser Fläche

$$\frac{q_1}{4\pi\varepsilon_k r'_1} - \frac{q_2}{4\pi\varepsilon_k r'_2} = C, \tag{1}$$

[1]) ε_0 absolute Dielektrizitätskonstante des Äthers, ε_k desgl. des Mediums k, $\varepsilon = \frac{\varepsilon_k}{\varepsilon_0}$ spezifische Dielektrizitätskonstante. ε_0 und ε_k sind dimensionierte Größen, ε eine dimensionslose Zahl.

[2]) Der Satz von den Maxwellschen Spannungen setzt nicht etwa das Coulombsche Gesetz voraus, sondern lediglich die Annahme, daß die kleine Elektrizitätsmenge dq im Felde $\mathfrak{E}$ die Kraft $p = \mathfrak{E} \cdot dq$ erfährt; mit der besonderen Einschränkung, daß vor und nach dem Einbringen der Ladung dq das Feld wesentlich das gleiche sei.

und die zweite der genannten Bedingungen besagt dann, daß $C \leqq 0$ sein soll. Die einfachsten Beziehungen ergeben sich offenbar, wenn $C = 0$ gesetzt wird, die Gleichung der gesuchten Äquipotentialfläche wird dann

$$\frac{q_1}{r_1'} = \frac{q_2}{r_2'}, \tag{2}$$

also die Gleichung einer Fläche, deren Punkte von zwei festen Punkten das konstante Verhältnis der Abstände $\frac{q_1}{q_2}$ besitzen. Diese Fläche ist bekanntlich eine Kugel[1]).

In Fig. 1 seien Q_1 und Q_2 die Raumpunkte mit den Elektrizitätsmengen q_1 und q_2 im Abstande $r = \overline{Q_1 Q_2}$ und P ein Punkt der Äquipotentialkugel mit den Abständen r_1 und r_2 von bzw. q_1 und q_2. Zwei weitere Punkte der Äquipotentialkugel können in C und D auf der Ver-

Fig. 1.

bindungslinie $Q_1 Q_2$ bzw. ihrer Verlängerung gefunden werden, indem $\overline{Q_1 C} = a$, $\overline{Q_2 C} = b$, $\overline{Q_1 D} = A$ und $\overline{Q_2 D} = B$ so bemessen werden, daß $a : b = A : B = q_1 : q_2$. Die Strecke $\overline{CD}$ werde ferner durch O halbiert, so daß $\overline{CO} = \overline{OD} = R$, $\overline{O Q_1} = R_1$ und $\overline{O Q_2} = R_2$ gesetzt werden können. Dann ergibt eine einfache algebraische Betrachtung die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} R_1 &= r\,\frac{q_1^2}{q_1^2 - q_2^2}, \\ R_2 &= r\,\frac{q_2^2}{q_1^2 - q_2^2}, \\ R &= r\,\frac{q_1 \cdot q_2}{q_1^2 - q_2^2}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

R ist der Halbmesser der Äquipotentialkugel.

2. Die zweite Aufgabe ist die Bestimmung der Feldstärke in der Fläche dieser Äquipotentialkugel.

---

[1]) Planck, Einführung in die Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, S. 45. Leipzig 1922.

Denkt man sich zunächst die Ladung q_1 allein vorhanden, so erzeugt sie im Punkte P, wenn von der Einheit der Elektrizitätsmenge eine Verschiebungsröhre ausgehen soll, eine Verschiebung von der Größe

$$\mathfrak{D}_1 = \frac{q_1}{4\pi r_1^2},$$

deren Richtung mit der von r_1 übereinstimmt. Entsprechend würde q_2, allein vorhanden, eine Verschiebung in Richtung von r_2 von der Größe

$$\mathfrak{D}_2 = \frac{q_2}{4\pi r_2^2}$$

erzeugen. Die entsprechenden Feldstärken im homogenen Medium mit der absoluten Dielektrizitätskonstanten ε_k sind

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{E}_1 &= \frac{q_1}{4\pi\varepsilon_k r_1^2},\\ \mathfrak{E}_2 &= \frac{q_2}{4\pi\varepsilon_k r_2^2}.\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Beide Werte addieren sich vektoriell, und zwar so, daß der Summenvektor $\mathfrak{E}$ mit der Richtung von R übereinstimmt, da er normal zur Fläche der Äquipotentialkugel gerichtet sein muß. Es ist also, wenn α den Winkel zwischen r_1 und R und β denjenigen zwischen r_2 und R bedeutet,

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_1 . \cos\alpha + \mathfrak{E}_2 . \cos\beta. \tag{5}$$

Die Winkel α und β werden zweckmäßig auf γ, den Winkel zwischen r und R, zurückgeführt. Es ist, wie aus der Figur leicht abzulesen,

$$\left.\begin{aligned}\cos\alpha &= -\frac{R - R_1\cos\gamma}{\sqrt{R^2 - 2RR_1\cos\gamma + R_1^2}},\\ \cos\beta &= \frac{R - R_2\cos\gamma}{\sqrt{R^2 - 2RR_2\cos\gamma + R_2^2}}.\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Setzt man für R, R_1 und R_2 die in Gleichung (3) angegebenen Werte ein und formt entsprechend um, so ergibt sich $\mathfrak{E}$ als Funktion von γ

$$\mathfrak{E} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_k}\,\frac{(q_1^2 - q_2^2)^3}{r^2 q_1 q_2}\,\frac{1}{\sqrt{(q_1^2 + q_2^2 - 2q_1q_2\cos\gamma)^3}}. \tag{7}$$

3. Die dritte Aufgabe ist, aus der Feldstärke die spezifischen Zug- und Druckspannungen in der Äquipotentialkugel zu ermitteln. Die Spannung in der Richtung der Feldstärke war gemäß den einleitenden Ausführungen

$$p_x = \tfrac{1}{2}\varepsilon_k \mathfrak{E}^2,$$

also unter Berücksichtigung von (7)

$$p_x = \frac{1}{32\pi^2\varepsilon_k}\,\frac{(q_1^2 - q_2^2)^6}{r^4 q_1^2 q_2^2}\,\frac{1}{(q_1^2 + q_2^2 - 2q_1q_2\cos\gamma)^3}. \tag{8}$$

Die Druckspannung tangential zur Kugelfläche ist von der gleichen Größe, aber entgegengesetztem Vorzeichen. Da sie aber allerseits in der Kugelfläche verläuft, kann sie nur den mechanischen Spannungszustand der Fläche beeinflussen, aber nicht auf die Gesamtheit der Fläche ponderomotorisch wirken. Für die mechanischen Wechselbeziehungen zwischen den Ladungen q_1 und q_2 muß sie daher ausscheiden.

Es fragt sich, ob dasselbe, nämlich der gegenseitige Ausgleich der Spannungen in der Kugelfläche selbst, auch für die Zugspannungen gilt. Zu diesem Zweck sei die Spannung p_x in ihre beiden Komponenten parallel und normal zu r, der Verbindungsgeraden zwischen den Ladungen q_1 und q_2 zerlegt, also

$$\left.\begin{aligned} p_r &= p_x \cos\gamma, \\ p_n &= p_x \sin\gamma. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Dann zeigt eine einfache Überlegung, daß zu jeder Spannungskomponente p_n eine gleich große, entgegengesetzt gerichtete in demjenigen Punkte der Kugelfläche gefunden werden kann, der um die Achse r symmetrisch zu P liegt. Daraus folgt, daß alle p_n sich bezüglich der Wirkung nach außen gegenseitig aufheben, und daß für die ponderomotorische Wirkung nur die Komponente

$$p_r = \frac{1}{32\pi^2 \varepsilon_k} \frac{(q_1^2 - q_2^2)^6}{r^4 q_1^2 q_2^2} \frac{\cos\gamma}{(q_1^2 + q_2^2 - 2 q_1 q_2 \cos\gamma)^3} \tag{10}$$

übrigbleibt.

4. Diese Spannung ist jetzt über die ganze Kugel zu integrieren. Sie ist konstant in einer Kugelzone mit dem Halbmesser $\overline{PF} = R \sin\gamma$ und der Breite $R\,d\gamma$, der Flächeninhalt dieser Zone ist also

$$df = 2 R^2 \pi \sin\gamma\, d\gamma = 2 r^2 \frac{q_1^2 q_2^2}{(q_1^2 - q_2^2)^2} \pi \sin\gamma\, d\gamma. \tag{11}$$

Infolgedessen ist die Gesamtkraft, welche durch die Äquipotentialkugel übertragen wird,

$$P = \frac{1}{16\pi\varepsilon_k} \frac{(q_1^2 - q_2^2)^4}{r^2} \int\limits_{\gamma=0}^{\gamma=\pi} \frac{\sin\gamma \cos\gamma\, d\gamma}{(q_1^2 + q_2^2 - 2 q_1 q_2 \cos\gamma)^3}. \tag{12}$$

Das Integral ist durch Substitution leicht lösbar, es ergibt

$$P = \frac{1}{128\pi\varepsilon_k} \frac{(q_1^2 - q_2^2)^4}{r^2 q_1^2 q_2^2} \left[\frac{q_1^2 + q_2^2 - 4 q_1 q_2 \cos\gamma}{(q_1^2 + q_2^2 - 2 q_1 q_2 \cos\gamma)^2}\right]_{\gamma=0}^{\gamma=\pi} \tag{13}$$

und nach Einsetzen der Grenzwerte

$$P = \frac{1}{4\pi\varepsilon_k} \frac{1}{r^2} q_1 q_2. \tag{14}$$

Diese Kraft herrscht in jeder beliebigen Äquipotentialfläche, die in dem Felde beschrieben werden kann und der Bedingung $C \lesseqq 0$ genügt, denn der Ausdruck ist von den Veränderlichen des Orts unabhängig; sie pflanzt sich also stetig durch das ganze von q_1 und q_2 erzeugte Feld hindurch fort und ist identisch mit der Kraft, welche die beiden Ladungen aufeinander ausüben. Da sie eine Summe von Zugspannungen darstellt, muß sie derart wirken, daß sie die Körper einander zu nähern bestrebt ist.

Haben die beiden Elektrizitätsmengen gleiches Vorzeichen, z. B. das positive, dann gibt es zwischen ihnen keine gemeinsamen Kraftröhren und daher auch keine Zugspannungen. Die Fläche, über welche die Druckspannung $p_{yz} = -\frac{1}{2} \varepsilon_k \mathfrak{E}^2$ integriert werden muß, ist vielmehr eine solche, die an keiner Stelle von einer Kraftröhre geschnitten wird, also überall normal zu den Äquipotentialflächen verläuft. Eine mathematisch bequeme Form läßt sich unter diesen Normalflächen nun zwar nicht finden, zumal da wegen der Unmöglichkeit, daß in Gleichung (1) C zu Null wird, auch keine Äquipotentialkugel existiert. Es genügt ja aber auch vollkommen, aus den Ableitungen über die Ladungen mit ungleichem Vorzeichen den entsprechenden Analogieschluß zu ziehen.

Die Empfindlichkeit der Selenzelle auf Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge.

Von **Hans Küstner** in Göttingen.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juli 1924.)

Es wird die Empfindlichkeit der Selenzelle auf Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge mit derjenigen von Kohleionisationskammern sehr verschiedener Abmessungen verglichen. In allen Fällen zeigt die Selenzelle übereinstimmend relativ ein Maximum der Empfindlichkeit, das um so stärker hervortritt, je homogener die verwandten Strahlengemische sind. Es werden durch geeignete Wahl von Hochspannung und Kupferfilterung möglichst homogene Reststrahlengemische hergestellt, deren Homogenität durch die verhältnismäßig geringe Empfindlichkeit der Selenzelle eine Grenze gesetzt ist. Für diese Reststrahlengemische ist die Selenzelle im Vergleich zur Ionisationskammer bei 0,22 Å doppelt so empfindlich als bei 0,12 Å und 0,4 Å. Für noch homogenere Strahlengemische ist ein noch größerer Empfindlichkeitsunterschied zu erwarten. — Da die *K*-Absorptionsbandkante des Selens bei 0,979 Å liegt, kann sie nicht die Ursache der Erscheinung sein. Demgegenüber läßt sich durch Berücksichtigung des Comptoneffekts das experimentell gefundene Maximum im Verhältnis der Empfindlichkeit von Selenzelle zu Ionisationskammer auf Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge qualitativ wiedergeben.

I. Bereits Krönig und Friedrich[1]) haben die Selenzelle eines Fürstenau-Intensimeters mit einer Fingerhutkamera bei vier verschiedenen, verhältnismäßig inhomogenen Strahlengemischen verglichen. Sie fanden einen Gang der Empfindlichkeit, der für Strahlengemische mittlerer Härte ein deutliches Extremum zeigt (Tabelle 1). Da bei Versuchen des Verf.

Tabelle 1.

Röntgenstrahlen, gefiltert mit	Intensitätsverhältnis nach Krönig und Friedrich	
	Fingerhutkamera / Fürstenau-Intensimeter	Fürstenau-Intensimeter / Fingerhutkamera
1 mm Kupfer	1,00	1,00
10 mm Aluminium . . .	0,91	1,10
3 mm „ . . .	0,94	1,06
Ungefiltert	1,21	0,83

mit einer anderen Fürstenau-Selenzelle dieses Extremum ebenfalls auftrat. wurde die Erscheinung einer näheren Nachprüfung unterzogen. Hierzu diente ein ganz neues Fürstenau-Intensimeter, Spezialtyp für Tiefentherapie, für dessen freundliche Überlassung Herrn Dr. Fürstenau auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

[1]) B. Krönig und W. Friedrich, Physikalische und biologische Grundlagen der Strahlentherapie, S. 99. Berlin und Wien, Urban & Schwarzenberg, 1918.

Bei der verhältnismäßig geringen Empfindlichkeit der Selenzelle konnte mit vollkommen monochromatischer, spektral zerlegter Strahlung nicht gearbeitet werden. Es wurde deshalb die Röntgenstrahlung eines technischen Glühkathodenrohres, das mit sinusförmiger und durch ein Glühventilrohr gleichgerichteter Hochspannung betrieben wurde, einer Filterung durch Kupfer unterworfen. Diese Kupferfilterung wurde bei

Wellenlänge in Å
0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

mm Kupfer	HW in mm Cu*	Kilovolt etwa
1,90	1,73	205
1,68	1,55	195
1,50	1,35	186
1,22	1,22	176
1,00	0,96	166
0,80	0,82	150
0,72	0,77	145
0,58	0,65	134
0,50	0,56	123
0,45	0,40	110
0,30	0,26	93
0,15	0,12	77
0,075	0,05	42

* HW = Halbwertschicht.

0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

Fig. 1.

den verschiedenen verwandten Spannungen so stark gewählt, daß das Fürstenau-Intensimeter hinreichend genau ablesbare Ausschläge zwischen 0,3 und 1,7 Fürstenau-Einheiten anzeigte. Diese durch verschiedene Spannung und Filterung erzeugten Reststrahlengemische wurden mit dem Seemann-Spektrographen aufgenommen und sind in Fig. 1 wiedergegeben. Da die Ablesung des kurzwelligen Endes aus den Spektrogrammen nicht mit der zur Bestimmung der Spannung erforderlichen Genauigkeit gelang[1]),

[1]) H. Küstner, Strahlentherapie **17**, 1, 1924.

wurden die Reststrahlengemische zu ihrer genaueren Definition einer Bestimmung ihrer Halbwertschicht in Kupfer unterworfen; hierdurch sind sie eindeutig bestimmt, da die Hochspannung als sinusförmig, die Antikathode als Wolframantikathode und die Filterung zur Erzeugung der Reststrahlung als Kupferfilterung von im Einzelfalle gegebener Dicke bekannt war (vgl. Fig. 1).

Zur Ionisationsmessung dienten zwei Kammern: die eine, größere, bestand aus einem Kohlezylinder von 25,5 cm lichter Länge und 6,4 cm innerem Durchmesser; das Strahlenbündel von einigen Millimetern Durchmesser durchsetzte sie axial und trat ein und aus durch Kohlemikrophonmembranen, die auch die weichsten Strahlen nur sehr wenig absorbieren. Als Innenelektrode diente ein achsenparalleler, exzentrisch angeordneter Kohlestab von 19,3 cm Länge. Die andere Kammer war eine Fingerhutkamera aus Kohle von 21 mm lichter Länge, 14 mm innerem Durchmesser und 1 mm Wandstärke. Die Innenelektrode bildete ein Graphitstift von 2 mm Durchmesser und 12 mm Länge. Sie stand in einem Röntgenlichtbündel von etwa 10 cm Durchmesser. Beide Innenelektroden waren mit je einem Wulfschen Einfadenelektrometer verbunden, deren Spannungsempfindlichkeit nach jeder Einzelmessung mit einem Präzisionsvoltmeter nachgeprüft werden konnte. Der Fokusabstand beider Kammern betrug etwa 2 m. Die Fürstenau-Selenzelle war in etwa 20 cm Fokusabstand unmittelbar hinter den Kupferfiltern angebracht.

$$Q = \frac{\text{Ionisation an Fingerhutkamera}}{\text{Ionisation an großer Kamera}}.$$

Fig. 2.

Es wurden zunächst beide Ionisationskammern miteinander verglichen. Durch Öffnen und Schließen einer gemeinsamen Bleiklappe wurden beide Kammern den Reststrahlengemischen der Fig. 1 gleichzeitig und gleich lange exponiert, wodurch Betriebsschwankungen weitgehend ausgeschaltet waren. Durch Vorschalten eines Feinregulierwiderstandes

vor den Umformer war dafür gesorgt, daß die an seinen Klemmen liegende Spannung bei jeder Einzelmessung genau 205 Volt betrug. Durch diese Maßnahmen war erreicht, daß Einzelmessungen nur um einige Promille voneinander abwichen. Die Halbwertschicht in Kupfer der Reststrahlengemische (Fig. 1) wurde nach demselben Verfahren bestimmt, nur dienten hierzu zwei fast genau gleiche Kohlekammern von den Abmessungen der großen.

Fig. 2 zeigt das Verhältnis der Ionisation an Fingerhutkammer zur Ionisation an der größeren Kammer als Funktion der Halbwertschicht in Kupfer des Reststrahlengemisches. Ordnet man diesen Halbwertschichten, den Messungen von Richtmyer[1]) und von Duane und Mazumder[2]) gemäß, nach Tabelle 2 eine mittlere Wellenlänge λ in Å zu, so erhält man Fig. 3. Beide Figuren lehren, daß innerhalb des untersuchten Wellenlängenbereichs die größere Kammer und die Fingerhutkammer bis auf wenige Prozent ein konstantes Empfindlichkeitsverhältnis besitzen.

$$Q = \frac{\text{Ionisation an Fingerhutkamera}}{\text{Ionisation an großer Kamera}}.$$

Fig. 3.

Tabelle 2.

Halbwertschicht in mm Kupfer	Wellenlänge in Å	Halbwertschicht in mm Kupfer	Wellenlänge in Å
0,05	0,473	0,82	0,163
0,12	0,340	0,96	0,153
0,26	0,258	1,22	0,139
0,40	0,219	1,35	0,132
0,56	0,191	1,55	0,125
0,65	0,179	1,73	0,119
0,77	0,167		

Die Selenzelle befand sich in einem Bleikäfig. Durch Heben einer bleiernen Falltür wurde sie für jede Einzelbeobachtung nur so lange be-

[1]) F. K. Richtmyer, Phys. Rev. 17, 264, 1921; Phys. Ber. 2, 644, 1921.
[2]) W. Duane und K. C. Mazumder, Proc. Nat. Acad. Amer. 8, 45, 1922; Phys. Ber. 4, 689, 1923.

strahlt, bis der Zeiger des Fürstenau-Intensimeters einspielte. Hierdurch wurde vermieden, daß eine etwaige Ermüdung wirksam werden konnte. Die Beobachtungen am Ionisationsgerät wurden nach der Abstoppmethode ausgeführt, und zwar erfolgten für jedes Reststrahlengemisch unmittelbar hintereinander, aber miteinander abwechselnd, je sechs Beobachtungen am Fürstenau-Intensimeter und an der großen Ionisationskammer, aus denen das Mittel gebildet wurde. Das Empfindlichkeitsverhältnis beider Geräte als Funktion der Halbwertschichten in Kupfer gibt Fig. 4, als Funktion der mittleren Wellenlängen λ in Å Fig. 5, Kurve I. Die Kurve zeigt ein stark ausgeprägtes Maximum bei etwa 0,22 Å; für etwa 0,12 Å und für etwa 0,4 Å ist die Selenzelle, verglichen mit der großen Ionisationskammer, nur etwa halb so empfindlich wie bei 0,22 Å.

$$Q = \frac{\text{Fürstenau-Einheiten}}{\text{Ionisation an großer Kamera}}.$$

Fig. 4.

Rechnet man, unter Zugrundelegung der Ergebnisse der Fig. 2, das Empfindlichkeitsverhältnis: Fürstenau-Einheiten zu Ionisation an Fingerhutkamera aus, so erhält man die gestrichelte Kurve II der Fig. 5. Der Gang der Wellenlängenempfindlichkeit zwischen Fürstenau-Selenzelle einerseits und großer Ionisationskammer und kleiner Fingerhutkammer andererseits, ist also quantitativ bis auf einige Prozent der gleiche.

Der Verf. hat das Empfindlichkeitsverhältnis: Fürstenau-Intensimeter zu größerer Kamera ebenfalls für weniger homogene Strahlengemische nach derselben Methode untersucht. Das Ergebnis in Tabelle 3 zeigt wiederum das Maximum, aber viel weniger ausgeprägt, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Krönig und Friedrich (Tabelle 1). Hieraus folgt, daß das Maximum bei noch homogeneren Strahlengemischen, als es die oben geschilderten Reststrahlengemische waren, voraussichtlich noch stärker hervortreten wird.

II. Von besonderem physikalischen Interesse wäre eine Erklärung für das Maximum. Man könnte sie sowohl in der Eigenschaft der Ionisationskammer wie in der der Selenzelle suchen.

Tabelle 3.

Filter in mm Kupfer	Kilovolt etwa	Fürstenau-Intensimeter / große Ionisationskammer
1	195	1,71
1	176	1,88
1	166	2,06
0,5	195	2,28
0,5	176	2,43
0,5	166	2,46
0,37	93	2,71
0,37	80	2,13

Über die energetischen Umsetzungen in der Selenzelle ist bis heute so gut wie nichts bekannt. Sicher ist nur, daß das Maximum nicht auf einen Absorptionssprung zurückgeführt werden kann, da die kurzwelligste Absorptionsbandkante, die der K-Serie des Selens, bei 0,979 Å liegt.

Überblicken wir heute auch die Vorgänge in der Ionisationskammer qualitativ, so ist es doch noch nicht möglich, quantitative Aussagen über die Beziehungen zwischen eingestrahlter Energie und Ionisationswirkung zu machen. Holthusen [1]) hat für ebenso wichtig erklärt wie die Sättigung, daß die Ausmaße der Ionisationskammer so groß seien, daß die kinetische Energie aller vom Röntgenstrahlbündel an der Luft ausgelösten Elektronen vollkommen zur Ionisation verbraucht werde, und daß dieser Vorgang kein vorzeitiges Ende finde durch Auftreffen der Elektronen auf die Kammerwände. Dieser Forderung war für die harten Strahlen sicher nicht genügt. Wäre hierdurch aber für die harten Strahlen die

I: $\frac{\text{Fürstenau-Einheiten}}{\text{Ionisation an großer Kamera}}$.

II: $\frac{\text{Fürstenau-Einheiten}}{\text{Ionisation an Fingerhutkamera}}$.

Fig. 5.

[1]) H. Holthusen, F. d. Röntgenges. **26**, 212, 1918/19.

Ionisation zu gering gemessen worden, und wollte man diesen Einfluß kompensieren, so träte das Maximum nur noch stärker hervor. Die zu geringe Größe der Ionisationskammer kann also das Maximum nicht erklären, wofür auch der Umstand spricht, daß sich die Kurven für die größere und die Fingerhutkammer fast decken.

Es soll nun untersucht werden, ob die Absorption und Streuung von Selen und Luft das Maximum zu erklären vermögen.

Zunächst möge angenommen werden, daß die Wirkung in beiden Stoffen der absorbierten Energie parallel gehe, und es möge geprüft werden, ob das Verhältnis der absorbierten Energien einen ähnlichen Verlauf in Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigt wie die experimentell gefundene Kurve. Aus den Absorptionsmessungen an spektral zerlegtem Röntgenlicht von Richtmyer (l. c.) und von Hewlett[1]) erhält man durch graphische Interpolation für Schwächung, Absorption und Streuung pro Masseneinheit bei Selen

$$\frac{\mu}{\varrho} = 245\,\lambda^3 + 0{,}25$$

oder, wenn man für dessen Dichte $\varrho = 4{,}5$ setzt, für die Schwächung:

$$\mu_{\mathrm{Se}} = 1100\,\lambda^3 + 1{,}12.$$

Aus den Schwächungskoeffizienten dieser Autoren berechnet sich leicht[2]) mit Hilfe einer Formel von Glocker[3]) für chemische Verbindungen, für Luft der Dichte 0,001293 und der Zusammensetzung nach Tabelle 6 von Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik:

$$\begin{aligned}
\mu &= 0{,}003\,31\,\lambda^3 + 0{,}000\,22 \quad \text{für } \lambda > 0{,}850\,\text{Å},\\
\mu &= 0{,}003\,40\,\lambda^3 + 0{,}000\,22 \quad \text{„} \quad 0{,}850\,\text{Å} > \lambda > 0{,}359\,\text{Å},\\
\mu &= 0{,}003\,44\,\lambda^3 + 0{,}000\,22 \quad \text{„} \quad \lambda < 0{,}359\,\text{Å}.
\end{aligned}$$

Die Grenzen dieser Bereiche entsprechen den K-Absorptionsbandkanten der Edelgase Argon, Krypton und Xenon. Bezeichnen wir den Schwächungskoeffizienten mit μ, den Absorptionskoeffizienten mit $\overline{\mu}$ und den Streuungskoeffizienten mit σ, so ist die längs d cm absorbierte Röntgenenergie J_A der Wellenlänge λ:

$$J_A = J_0 \cdot \frac{\overline{\mu}}{\mu} \cdot (1 - e^{-\mu d}). \tag{1}$$

---

[1]) C. W. Hewlett, Phys. Rev. (2) **17**, 284, 1921; Phys. Ber. **2**, **773**, **1921**.
[2]) H. Küstner, l. c.
[3]) R. Glocker, Phys. ZS. **19**, 66, 1918.

Setzen wir bei Luft für die Länge d der Ionisationskammer 25,5 cm und benutzen wir, da es uns auf das Maximum bei 0,22 Å ankommt, die letzte der drei obigen Formeln, so wird

$$\mu d = 0{,}0879\,\lambda^3 + 0{,}00561. \tag{2}$$

Bei Entwicklung der Klammer nach einer Potenzreihe darf selbst für $\lambda = 1$ Å das quadratische Glied gegen das lineare vernachlässigt werden, so daß (1) für Luft übergeht in

$$(J_A)_{\text{Luft}} = J_0 \cdot \frac{\overline{\mu}}{\mu} \cdot \mu d = J_0 \cdot \overline{\mu} d = J_0 d \,.\, 0{,}0879\,\lambda^3. \tag{3}$$

Einsetzen der Zahlenwerte für Selen in (1) gibt

$$(J_A)_{\text{Se}} = J_0 \frac{1100\,\lambda^3}{\mu_{\text{Se}}} \cdot (1 - e^{-\mu d})_{\text{Se}}. \tag{4}$$

Division der zweiten Gleichung durch die erste liefert bis auf einen konstanten Faktor:

$$\frac{(J_A)_{\text{Se}}}{(J_A)_{\text{Luft}}} = \text{const} \cdot \left(\frac{1 - e^{-\mu d}}{\mu d}\right)_{\text{Se}}. \tag{5}$$

Diese Gleichung enthält nur noch Eigenschaften des Selens: die Luft ist bei ihrer relativ geringen Dichte und Schwächung ohne Einfluß auf den Verlauf von $(J_A)_{\text{Se}} / (J_A)_{\text{Luft}}$.

Das Ergebnis der Rechnung für verschieden dicke Selenschichten ist in Fig. 6 dargestellt; der Maßstab der Ordinaten ist willkürlich gewählt. Wie sich leicht beweisen läßt, besitzen alle Kurven für $\lambda = 0$ einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente, was für die Kurve von 0,5 mm Selen wiedergegeben ist, nirgends aber ein Maximum.

Die bisherige Annahme vermag also das bei 0,22 Å experimentell gewonnene Maximum nicht zu erklären.

Das Bild wird aber ein anderes, wenn man berücksichtigt, daß mit zunehmender Härte der Strahlung in Luft die Streuung die Absorption mehr und mehr überwiegt. Infolge des Comptoneffekts wird also mit dem Härterwerden der Strahlung die mit der Streuung verknüpfte Elektronenemission mehr und mehr in Erscheinung treten.

Berechnet man nach den Messungen Hewletts (l. c.) für Wasser oder nach obigen Formeln für Luft Absorption und Streuung in Prozenten der Gesamtschwächung, so erhält man für beide Stoffe das gleiche in Fig. 7 dargestellte Ergebnis. Es lehrt, daß für $\lambda = 0{,}2$ Å die Streuung zehnmal, für $\lambda = 0{,}1$ Å etwa hundertmal so groß ist wie die Absorption.

Der Comptoneffekt muß also im kurzwelligen Gebiete von entscheidendem Einflusse sein: da wir, entsprechend dem Faktor $\frac{\bar{\mu}}{\mu}$ der Gleichung (1), in obiger Rechnung nur den Prozentgehalt absorbierter Energie gemäß Fig. 7 berücksichtigten, kann sich der Verlauf von (1) bei Berücksichtigung des Comptoneffekts im Gebiete härtester Strahlen wesentlich ändern.

Über die Zahl der beim Comptoneffekt gebildeten Elektronen ist bisher nichts hinreichend Genaues bekannt. Es soll daher zunächst einmal

Fig. 6.

Fig. 7.

überschlägig die Wirkung der Gesamtschwächung, und nicht wie bisher, der Absorption allein proportional gesetzt werden. Wird dadurch auch zweifellos ein Fehler im entgegengesetzten Sinne wie bisher begangen, so kann doch ein Überblick gewonnen werden, ob sich der Verlauf der errechneten Funktion dadurch dem der experimentell gewonnenen Kurve nähert. Dann wird:

$$\frac{(J_\mu)_{\mathrm{Se}}}{(J_\mu)_{\mathrm{Luft}}} = \frac{(1 - e^{-\mu d})_{\mathrm{Se}}}{(\mu d)_{\mathrm{Luft}}} = \frac{[1 - e^{-(A\lambda^3 + \sigma)d}]_{\mathrm{Se}}}{[(A\lambda^3 + \sigma)d]_{\mathrm{Luft}}}. \qquad (6)$$

Im Verlaufe dieser Funktion müssen fünf Fälle unterschieden werden, die schematisch in der Fig. 8 (I bis V) dargestellt sind, nämlich:

Fig. 8.

	Die Funktion hat:
I. $A_{Se} \cdot \left(\frac{\sigma}{A}\right)_{Luft} > e^{\sigma_{Se}} - 1 > \sigma_{Se}$	ein Maximum für positive λ und einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente für $\lambda = 0$;
II. $A_{Se} \cdot \left(\frac{\sigma}{A}\right)_{Luft} = e^{\sigma_{Se}} - 1 > \sigma_{Se}$	ein Maximum für $\lambda = 0$;
III. $e^{\sigma_{Se}} - 1 > A_{Se} \cdot \left(\frac{\sigma}{A}\right)_{Luft} > \sigma_{Se}$	ein Maximum im Bereiche negativer λ und einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente für $\lambda = 0$;
IV. $e^{\sigma_{Se}} - 1 > A_{Se} \cdot \left(\frac{\sigma}{A}\right)_{Luft} = \sigma_{Se}$	kein Extremum, sondern nur einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente für $\lambda = 0$.
V. $e^{\sigma_{Se}} - 1 > \sigma_{Se} > A_{Se} \cdot \left(\frac{\sigma}{A}\right)_{Luft}$	

Die unter IV behandelte Funktion ist identisch mit der Gleichung (5). Wie man sieht, tritt nur im Fall I ein Maximum im Bereiche positiver λ auf.

Setzt man die Zahlenwerte für Selen und Luft in (6) ein, so zeigt sich, daß die Bedingung (I) in allen Fällen erfüllt ist. Diesem Umstande ist es zu verdanken, daß die Kurven der Fig. 9, die für verschiedene Schichtdicken des Selens gezeichnet sind, in der Tat das erwartete Maximum zeigen. Je dünner die Selenschicht ist, um so weiter rückt das berechnete Maximum nach langen Wellen; für etwa 2 mm Schichtdicke stimmt es am besten mit dem experimentell gefundenen überein.

Fig. 9.

Fig. 10a und b zeigen die Durchleuchtung der Selenzelle senkrecht und parallel zu ihrer Oberfläche. Man sieht, daß das Selenpräparat in Form von Klumpen zwischen zwei parallel aufgewickelten Drähten sitzt. Fig. 10b lehrt, daß die Dicke der Selendoppelschicht etwa 0,275 mm beträgt. Bei der diskreten Verteilung des Präparats wird man damit rechnen müssen, daß nur sehr vereinzelt auf beiden Seiten des Isolators sitzende Selenklumpen miteinander zur Deckung kommen. Außerdem wird das Präparat mit anderen leichtatomigen, bindenden Stoffen gemischt sein. Aus diesen Gründen wird man annehmen dürfen, daß die Dicke der Selenschicht von 0,275 mm in obiger Rechnung noch zu hoch gegriffen ist. Deshalb müßte für die benutzte Selenzelle das Maximum eher bei noch längeren Wellenlängen liegen als das für 0,275 mm Selen errechnete der Fig. 9.

Dieser Umstand darf uns aber nicht verwundern. Denn wir haben die Wirkung der Gesamtschwächung proportional gesetzt, und das ist zweifellos zu hoch gegriffen. Denn nur ein Bruchteil der nicht absorbierten Energie tritt in kinetischer Energie von Comptonelektronen auf. Berücksichtigen wir aber, daß bei Vernachlässigung des Comptoneffekts die errechnete Funktion (5) ihren Höchstwert im Bereiche positiver λ bei $\lambda = 0$ erreichte, während das errechnete Maximum bei viel zu langen

Fig. 10a.

Fig. 10b.

Wellen liegt, wenn man mit der Gesamtschwächung rechnet, so ist durchaus zu erwarten, daß man das Maximum an der experimentell gefundenen Stelle erhält, wenn man nur einen Bruchteil der Streuung in Rechnung setzt. Um einen Überschlag zu gewinnen, wie groß dieser Bruchteil p ist, wurde versucht, für welchen Wert p das errechnete Maximum am besten auf das experimentell bestimmte fällt. Es ergab sich $p = 0{,}0536$, eine Zahl, die durchaus nicht im Widerspruch steht zu den Messungen Bothes[1]). Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment zeigt Fig. 11. Immerhin kann man höchstens erwarten, daß p der Größen-

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **20**, 237, 1923.

ordnung nach getroffen ist. Denn es ist nicht anzunehmen, daß die Zahl der Comptonelektronen von der Wellenlänge unabhängig ist, wie aus Mangel an exakten Unterlagen für die vorliegende Rechnung angesetzt wurde.

Fig. 11.

Fig. 12.

Eine weitere Frage ist die, ob es berechtigt ist, im Selen ebenso wie in Luft dem Comptoneffekt Rechnung zu tragen und allein mit der Gesamtschwächung zu rechnen. Berücksichtigt man deshalb beim Selen nur die absorbierte Energie, und bildet man das Verhältnis

$$\frac{(J_A)_{\mathrm{Se}}}{(J_\mu)_{\mathrm{Luft}}} = \left(\frac{\mu}{\mu}\right)_{\mathrm{Se}} \cdot \frac{(1 - e^{-\mu d})_{\mathrm{Se}}}{(\mu d)_{\mathrm{Luft}}} = \left(\frac{A\lambda^3}{A\lambda^3 + \sigma}\right)_{\mathrm{Se}} \cdot \frac{[1 - e^{-(A\lambda^3 + \sigma)d}]_{\mathrm{Se}}}{[(A\lambda^3 + \sigma)d]_{\mathrm{Luft}}}, \quad (8)$$

so erhält man die in Fig. 12 dargestellten Kurven. Der in (8) neu hinzugetretene erste Bruch ist deshalb nicht von nennenswertem Einfluß auf das Maximum, weil er dank der oben gegebenen Zahlenbeziehungen für Selen im untersuchten Wellenlängenbereich nur um den Faktor 2 variiert. Die Kurven (8) gehen mit horizontaler Tangente durch den Nullpunkt (Fig. 12).

III. Es wäre verfrüht, wollte man irgendwelche quantitativen Schlüsse aus der vorliegenden Betrachtung ziehen. Denn einerseits ist über die Elektronenemission beim Comptoneffekt Quantitatives von hinreichender Genauigkeit noch nicht bekannt; andererseits kann sich das experimentell gefundene Maximum bei Verwendung noch homogenerer Strahlung noch verschieben, und schließlich genügte die benutzte Ionisationskammer nicht der Forderung Holthusens (s. oben). Immerhin kann gesagt werden, daß sich das experimentell gefundene Maximum im Verhältnis der Enpfindlichkeit von Selenzelle zu Ionisationskammer auf Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge durch Berücksichtigung des Comptoneffekts rechnerisch qualitativ wiedergeben läßt.

Göttingen, Lab. f. Med. Phys. d. Chirurg. Universitätsklin., Juni 1924.

Wie erscheint nach der Relativitätstheorie ein bewegter Stab einem ruhenden Beobachter?

Von **Anton Lampa** in Hadersdorf-Weidlingau bei Wien.

(Eingegangen am 12. Juli 1924.)

Es wird untersucht, wie ein bewegter Stab einem ruhenden Beobachter erscheint, und zwar unter welchem Gesichtswinkel dieser Beobachter den Stab in dem Punkte sieht, wo er mit einem mit dem Stabe mitbewegten Beobachter zusammentrifft. Der Zusammenhang zwischen dem Gesichtswinkel des ruhenden und dem Gesichtswinkel des mitbewegten Beobachters wird abgeleitet und schließlich gezeigt, wie der ruhende Beobachter aus den Daten der Erscheinung des bewegten Stabes die Länge desselben erschließen kann.

Einstein beantwortet in seiner grundlegenden Abhandlung „Zur Elektrodynamik bewegter Körper“ in dem § 2, welcher von der Relativität von Längen und Zeiten handelt, die Frage nach der Länge eines bewegten Stabes damit, daß er zu deren Ermittlung zwei Verfahren angibt: a) Der Beobachter bewegt sich samt dem Maßstab mit dem auszumessenden Stabe und mißt durch Anlegen des Maßstabes die Länge des Stabes; b) der Beobachter ermittelt mittels im ruhenden System aufgestellter synchroner, ruhender Uhren, in welchen Punkten des ruhenden Systems sich Anfang und Ende des auszumessenden Stabes zu einer bestimmten Zeit t befinden. „Die Entfernung dieser beiden Punkte, gemessen mit dem schon benutzten, in diesem Falle ruhenden Maßstabe, ist ebenfalls eine Länge, welche man als ‚Länge des Stabes‘ bezeichnen kann.“

Die beim Verfahren a) sich ergebende Länge, welche Einstein „die Länge des Stabes im bewegten System“ nennt, muß nach dem Relativitätsprinzip gleich der Länge des ruhenden Stabes sein. Die beim Verfahren b) sich ergebende Länge bezeichnet Einstein als „die Länge des (bewegten) Stabes im ruhenden System“. Bezeichnen wir die beim Verfahren a) sich ergebende Länge mit l', die beim Verfahren b) sich ergebende mit l, so ist bekanntlich

$$l = l' \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}, \tag{1}$$

wenn v die relative Geschwindigkeit des geradlinig und gleichförmig fortschreitenden Stabes gegen den Beobachter, c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet und der Stab mit seiner Bewegungsrichtung den Winkel Null einschließt.

Die Länge des (bewegten) Stabes im ruhenden System ist also von Einstein als das Ergebnis eines bestimmten Messungsverfahrens, jenem

des Verfahrens b) definiert. Damit ist jedoch über die Erscheinung des bewegten Stabes, welche der nicht mitbewegte Beobachter wahrnimmt, nichts ausgesagt. Im nachfolgenden soll dieses Problem untersucht werden.

Zunächst sei eine andere Lösung der Aufgabe, die Länge eines bewegten Stabes zu bestimmen, durchgeführt.

Wir betrachten vorerst den Stab in dem mit ihm bewegten Koordinatensystem K'. Der Stab liege in der X'-Achse, seine Länge sei l', das eine Ende A des Stabes liege im Koordinatenanfangspunkt, das andere, B, hat dann die Koordinaten $x'_B = l'$, $y'_B = 0$, $z'_B = 0$. Das Koordinatensystem des nicht mitbewegten Beobachters (das ruhende System) K sei dauernd achsenparallel mit K', seine X-Achse falle mit der X'-Achse dauernd zusammen, und es bewege sich das System K' mit der unveränderlichen Geschwindigkeit v in der Richtung der wachsenden X-Achse. Die Uhren des Systems K sollen gleich denen von K' die Zeit Null zeigen in dem Augenblicke, wo die Anfangspunkte der beiden Koordinatensysteme zusammenfallen. Sendet man von B aus zur Zeit $t'_B = -\frac{l'}{c}$ ein Lichtzeichen gegen den Koordinatenanfangspunkt des Systems K', so trifft dieses dort zur Zeit $t' = 0$ ein, in dem gleichen Augenblicke also, wo der Koordinatenanfangspunkt des ruhenden Systems K dort ist. Als das Lichtzeichen von B ausging, hatte B im System K eine X-Koordinate x_B und die bei x_B gelegene Uhr des Systems K zeigte eine Zeit t_B. Die Lorentztransformation gibt die Beziehungen

$$x_B = \frac{x'_B + v t'_B}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \qquad t_B = \frac{t'_B + \frac{v}{c^2} x'_B}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}},$$

$$y_B = y'_B = 0, \qquad z_B = z'_B = 0.$$

Hieraus findet man mit Rücksicht auf die Werte von x'_B, das gleich l', und von t'_B, das gleich $-\frac{l'}{c}$ ist:

$$\left.\begin{aligned} x_B &= \frac{l' - \frac{v}{c} l'}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = l' \frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{1 + \frac{v}{c}}, \\ t_B &= \frac{-\frac{l'}{c} + \frac{v}{c^2} l'}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = -\frac{l'}{c} \frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{1 + \frac{v}{c}}. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

x_B ist der unmittelbaren Messung durch den Beobachter im System K zugänglich; mit dem Werte von x_B und jenem von t_B, den er an einer Uhr seines Systems abgelesen hat, wird er nun „eine Länge l des bewegten Stabes“ folgendermaßen berechnen: er wird überlegen, daß der Stabanfang im Augenblicke t_B, als das Stabende in x_B war, noch nicht im Anfangspunkte seines Koordinatensystems K war, sondern vor demselben auf der negativen X-Achse in einer Entfernung, die gleich ist dem Produkte aus der Geschwindigkeit des Stabes v und der Zeitdauer, die seit jenem Lichtzeichen bis zum Zeitpunkte Null verflossen ist, das ist $= v(0 - t_B)$; oder auch: wenn der Stabanfang im Zeitpunkt Null im Koordinatenanfangspunkt eintrifft, so ist das Stabende seit Aussendung des Lichtzeichens um den Betrag $v\,(0 - t_B)$ in der Richtung der wachsenden X-Achse vorgerückt. Die Länge l des Stabes ist demnach gegeben durch die Gleichung

$$l = x_B + v\,(0 - t_B) = x_B - v\,t_B,$$

oder mit Rücksicht auf die Gleichungen (2)

$$l = \frac{l'\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}{1+\frac{c}{v}} + v\,\frac{l'}{c}\,\frac{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}{1+\frac{v}{c}} = l'\left(1+\frac{v}{c}\right)\frac{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}{1+\frac{v}{c}} = l'\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$$

in voller Übereinstimmung mit der Einsteinschen Definition und der aus ihr sich ergebenden Gleichung (1).

Wir betrachten nun, zu unserer Aufgabe übergehend, einen Stab von der Länge l' in einem mit ihm fest verbundenen Koordinatensystem K'. Der Stab liege parallel zur X'-Achse, mit einem Ende A in der Y'-Achse in der Entfernung y' vom Koordinatenanfangspunkt; der Stabanfang A hat daher die Koordinaten $x'_A = 0$, $y'_A = y'$, $z'_A = 0$ und das Stabende B die Koordinaten $x'_B = l'$, $y'_B = y'$, $z'_B = 0$. Wird der Stab vom Koordinatenanfangspunkt O' aus betrachtet, so wird er unter einem Gesichtswinkel φ' gesehen, welcher bestimmt ist durch die Gleichuug $\operatorname{tg}\varphi' = \frac{l'}{y'}$ oder auch durch die Gleichung $\sin\varphi' = \frac{l'}{\sqrt{y'^2 + l'^2}}$. Nun ist zu bemerken, daß die Lichtstrahlen, welche das Auge des Beobachters in O' in einem bestimmten Augenblicke erreichen, von A und B zu verschiedenen Zeitpunkten ausgegangen sind. Wir betrachten die Strahlen, die im Zeitpunkt $t' = 0$ in O' eintreffen: der von A ausgehende Strahl hat A zur Zeit

$$t'_A = -\frac{O'A}{c} = -\frac{y'}{c},$$

der von B ausgehende B zur Zeit

$$t'_B = -\frac{O'B}{c} = -\frac{\sqrt{y'^2 + l'^2}}{c}$$

verlassen; der Zeitpunkt t'_B liegt vor dem Zeitpunkt t'_A. Wir können also auch sagen: vom Punkt A mit den Koordinaten x'_A, y'_A, z'_A geht zur Zeit t'_A ein Lichtzeichen aus, ein zweites Lichtzeichen vom Punkte B mit den Koordinaten x'_B, y'_B, z'_B zur Zeit t'_B, beide treffen im Koordinatenanfangspunkt O' zur Zeit Null ein. Das Koordinatensystem K' bewege sich nun mit der unveränderlichen Geschwindigkeit v gegen ein achsenparalleles Koordinatensystem K, dessen X-Achse mit der X'-Achse zusammenfallen soll, in der Richtung der wachsenden X-Achse. Der Nullpunkt der Zeitzählung in beiden Systemen sei so gewählt, daß die Uhren beider Systeme Null zeigen in dem Augenblicke, in welchem ihre Anfangspunkte zusammenfallen. Befindet sich also im Anfangspunkt des Koordinatensystems K ein Beobachter, so erhält er in dem Augenblicke, wo der Anfangspunkt des Koordinatensystems K' bei ihm eintrifft, gleichzeitig auch die beiden von den Stabenden ausgegangenen Lichtzeichen in sein Auge. Die Richtungen, in welchen die beiden Lichtstrahlen im Koordinatenanfangspunkt des Systems K eintreffen, bestimmen den Gesichtswinkel φ, unter welchem der (bewegte) Stab im „ruhenden“ System K gesehen wird.

Das von B ausgehende Lichtzeichen ist für den ruhenden Beobachter charakterisiert durch die Koordinaten des Punktes B im ruhenden System K x_B, y_B, z_B und die Systemzeit t_B, zu welcher es von B ausging; und gleicherweise das von A ausgehende Lichtzeichen durch die Koordinaten des Punktes A im System K x_A, y_A, z_A und die Systemzeit t_A, zu welcher es von A ausging.

Gemäß der Lorentztransformation ist unter Berücksichtigung der Werte von x'_B, y'_B, z'_B, t'_B und x'_A, y'_A, z'_A, t'_A:

$$\left.\begin{aligned}
x_B &= \frac{x'_B + v t'_B}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = \frac{l' - \frac{v}{c}\sqrt{y'^2 + l'^2}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}},\\
y_B &= y'_B = y',\\
z_B &= z'_B = 0,\\
t_B &= \frac{t'_B + \frac{v}{c^2} x'_B}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = \frac{-\frac{\sqrt{y'^2+l'^2}}{c} + \frac{v}{c^2} l'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = -\frac{1}{c}\,\frac{\sqrt{y'^2 + l'^2} - \frac{v}{c} l'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}
\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

und

$$\left.\begin{aligned} x_A &= \frac{x'_A + v t'_A}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = \frac{-\frac{v}{c} y'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}, \\ y_A &= y'_A = y', \\ z_A &= z'_A = 0, \\ t_A &= \frac{t'_A + \frac{v}{c^2} x'_A}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = \frac{-\frac{y'}{c}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = -\frac{1}{c}\frac{y'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}. \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Man überzeugt sich leicht, daß die Gleichungen (3) und (4) dem Postulat der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit genügen, d. h. daß die Lichtzeichen auch im ruhenden System mit der Geschwindigkeit c zum Koordinatenanfangspunkt eilen. Es ist nämlich der Weg S_B, den das vom Punkte B ausgehende Lichtzeichen im Koordinatensystem K zurückzulegen hat, bestimmt durch den Ausdruck $S_B = \sqrt{x_B^2 + y_B^2}$.

Nun ist mit Berücksichtigung von (3):

$$\begin{aligned} x_B^2 + y_B^2 &= \frac{l'^2 - 2\frac{v}{c} l' \sqrt{y'^2 + l'^2} + \frac{v^2}{c^2}(y'^2 + l'^2)}{1-\frac{v^2}{c^2}} + y'^2 \\ &= \frac{(y'^2 + l'^2) - 2\frac{v}{c} l' \sqrt{y'^2 + l'^2} + \frac{v^2}{c^2} l'^2}{1-\frac{v^2}{c^2}} = \left(\frac{\sqrt{y'^2 + l'^2} - \frac{v}{c} l'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\right)^2, \end{aligned}$$

also

$$S_B = \sqrt{x_B^2 + y_B^2} = \frac{\sqrt{y'^2 + l'^2} - \frac{v}{c} l'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}. \quad (5)$$

Zur Zurücklegung dieser Strecke braucht das Licht gemäß (3) die Zeitdauer $(0 - t_B) = \frac{1}{c}\frac{\sqrt{y'^2 + l'^2} - \frac{v}{c} l'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$, es bewegt sich also mit der Geschwindigkeit c.

Analog ist der Weg S_A, welchen das von A ausgehende Lichtzeichen zurückzulegen hat, gegeben durch den Ausdruck $S_A = \sqrt{x_A^2 + y_A^2}$.

Man erhält unter Berücksichtigung von (4):

$$x_A^2 + y_A^2 = \frac{\frac{v^2}{c^2} y'^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}} + y'^2 = \frac{y'^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}},$$

also

$$S_A = \frac{y'}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \tag{6}$$

Zur Zurücklegung dieser Strecke braucht das Licht gemäß (4) die Zeitdauer $(0 - t_A) = \frac{1}{c} \frac{y'}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$, es bewegt sich also mit der Geschwindigkeit c.

Aus (3) und (4) ergibt sich die Entfernung λ der beiden Punkte, von welchen die Lichtzeichen ausgehen; es ist

$$\left.\begin{aligned} \lambda &= \sqrt{(x_B - x_A)^2 + (y_B - y_A)^2 + (z_B - z_A)^2} \\ &= x_B - x_A = \frac{l' - \frac{v}{c}\left(\sqrt{y'^2 + l'^2} - y'\right)}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Diese Entfernung ist bei gegebenen l' und y' eine Funktion von $\frac{v}{c}$. Ist $v = 0$, also auch $\frac{v}{c} = 0$, so ist $x_B = l'$ und $x_A = 0$, also $\lambda = l'$, wie es ja auch sein muß, weil für $v = 0$ die beiden Koordinatensysteme K und K' dauernd zusammenfallen. Läßt man $\frac{v}{c}$ vom Werte Null an wachsen, so nimmt x_B ab und wird schließlich negativ, während x_A seinem absoluten Werte nach ständig zunimmt; $x_B - x_A = \lambda$ nimmt erst ab, erreicht ein Minimum und nimmt dann dauernd zu. Wenn $\frac{v}{c} = \frac{l'}{\sqrt{y'^2 + l'^2}}$ wird, so wird $x_B = 0$ und $x_A = -l'$ und λ wiederum gleich l'. Für $\frac{v}{c} = 1$ ist $\lambda = \infty$. Man sieht, die Entfernung der

Punkte, von welchen die Lichtzeichen ausgehen, ist in dem System K des ruhenden Beobachters durchaus nicht immer kleiner als die Länge des Stabes in dem mit ihm fest verbundenen Koordinatensysten, sie wird sogar, wenn der Stab sich relativ zum Beobachter mit Lichtgeschwindigkeit bewegt, unendlich groß. Dagegen ist der Gesichtswinkel, unter welchem der ruhende Beobachter die Punkte A und B, also den Stab sieht, immer endlich.

Bezeichnet man den Winkel, unter welchem das von B ausgehende Lichtzeichen gegen die Y-Achse läuft, mit β und den analogen Winkel beim von A ausgehenden Lichtzeichen mit α, so ist der Gesichtswinkel φ, unter welchem der Abstand λ gesehen wird, immer gegeben durch $\beta - \alpha$, vorausgesetzt, daß β und α mit denjenigen Vorzeichen in den Ausdruck $\beta - \alpha$ eingeführt werden, welche den Vorzeichen von x_B und x_A entsprechen.

Man findet

$$\sin\varphi = \sin(\beta - \alpha) = \sin\beta\cos\alpha - \cos\beta\sin\alpha = \frac{y'}{S_A\, S_B}(x_B - x_A)$$

oder mit Rücksicht auf (5) bis (7):

$$\sin\varphi = \frac{l' - \frac{v}{c}\left(\sqrt{y'^2 + l'^2} - y'\right)}{\sqrt{y'^2 + l'^2} - \frac{v}{c}\, l'}\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}. \tag{8}$$

Bezeichnet man den Gesichtswinkel, unter welchem der Stab l' von dem mitbewegten Beobachter im Anfangspunkt des mitbewegten Koordinatensystems K' gesehen wird, mit φ', so daß

$$\frac{l'}{\sqrt{y'^2 + l'^2}} = \sin\varphi' \quad \text{und} \quad \frac{y'}{\sqrt{y'^2 + l'^2}} = \cos\varphi'$$

ist, so erhält man aus (8), indem man Zähler und Nenner durch $\sqrt{y'^2 + l'^2}$ dividiert:

$$\sin\varphi = \frac{\sin\varphi' - \frac{v}{c}(1 - \cos\varphi')}{1 - \frac{v}{c}\sin\varphi'}\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}. \tag{9}$$

Diese Gleichung zeigt den Zusammenhang von φ und φ'. $\sin\varphi$ ist bei gegebenem φ' ebenfalls eine Funktion von $\frac{v}{c}$. Wenn $\frac{v}{c} = 0$ ist, so

ist $\sin\varphi = \sin\varphi'$. Wenn $\frac{v}{c}$ wächst, so wächst auch $\sin\varphi$, es erreicht ein Maximum und nimmt dann ab, um bei dem gleichen Werte von $\frac{v}{c}$, bei welchem $x_B = 0$ und $x_A = -l'$ wird, wieder gleich $\sin\varphi'$ zu werden; von diesem Werte an nimmt $\sin\varphi$ bei weiter wachsendem $\frac{v}{c}$ weiter ab, bis es bei $\frac{v}{c} = 1$ den Wert Null erreicht.

Um eine anschauliche Vorstellung von der Abhängigkeit der Größen λ und φ von $\frac{v}{c}$ zu geben, sei nachstehend eine Tabelle mitgeteilt, welche für die speziellen Werte $l' = 3$ Längeneinheiten, $y' = 4$ Längeneinheiten. somit $\sqrt{y'^2 + l'^2} = 5$ Längeneinheiten berechnet wurde.

$\frac{v}{c}$	x_B	x_A	$\lambda = x_B - x_A$	φ
0,0	3	0	3	36° 52′ 11,6″
0,1	2,512 6	— 0,402 0	2,914 6	37 52 26
0,2	2,041 2	— 0,816 5	2,857 7	38 34 21
0,3	1,572 43	— 1,257 94	2,830 4	38 55 4
0,4	1,091 09	— 1,745 74	2,836 8	38 50 8,5
0,5	0,577 35	— 2,309 39	2,886 74	38 12 47,9
0,6	0	— 3	3	36 52 11,6
0,7	— 0,700 14	— 3,920 79	3,220 65	34 29 55,7
0,8	— 1,666 67	— 5,333 33	3,666 67	30 30 36,9
0,9	— 3,441 24	— 8,258 95	4,817 71	23 27 8,5
0,999	— 44,620 7	— 89,375 6	44,754 9	2° 33 36
1,0	— ∞	— ∞	∞	0

Aus den Größen x_B, x_A und φ allein kann aber der ruhende Beobachter „die Länge l des bewegten Stabes“ noch nicht errechnen. Um diese zu finden, muß er folgendes überlegen. Angenommen, es sei $|x_B| > |x_A|$. Dann muß die Absendung des Lichtzeichens von B zu einem Zeitpunkt t_B erfolgen, der vor dem Zeitpunkt t_A liegt, in welchem das Lichtzeichen von A ausgesendet wird. Im Zeitpunkt t_B befindet sich also der Stabanfang noch nicht in dem Punkte, von wo aus er sein Lichtzeichen abgibt, sondern noch vor demselben in einer Entfernung, welche gleich ist dem Produkt aus der Geschwindigkeit v des Stabes und der Zeitdauer $t_A - t_B$, welche von der Abgabe des Lichtzeichens von B im Zeitpunkt t_B bis zur Abgabe des Lichtzeichens von A im Zeitpunkt t_A verstreicht; oder auch: im Zeitpunkt t_A, wo das Lichtzeichen

vom Stabanfang A ausgeht, ist das Stabende B nicht mehr in demjenigen Punkte, von wo sein Lichtzeichen im Zeitpunkt t_B ausgesendet worden ist, sondern es ist um eine Strecke weiter vorgerückt, welche gleich ist dem Produkt aus der Geschwindigkeit v des Stabes und der Zeitdauer $t_A - t_B$, welche seit der Abgabe des Lichtzeichens von B bis zur Abgabe des Lichtzeichens von A verstrichen ist. Es ist also die Länge l des bewegten Stabes gegeben durch den Ausdruck

$$l = (x_B - x_A) + v\,(t_A - t_B) = \lambda + v\,(t_A - t_B). \tag{10}$$

Diese Formel gilt auch für den Fall, daß $|x_B| < |x_A|$; dann wird $(t_A - t_B)$ negativ und es muß der Abstand der beiden Punkte, von denen die Lichtzeichen ausgehen, um den absoluten Betrag von $v\,(t_A - t_B)$ verringert werden, um die Länge l des bewegten Stabes zu erhalten. Dies kann man natürlich auch unmittelbar durch eine Überlegung von derselben Art finden, wie wir sie für den Fall $|x_B| > |x_A|$ angestellt haben.

Setzt man in die Gleichung (10) für x_B, x_A, t_A und t_B die in den Gleichungen (3) und (4) gegebenen Werte ein, so erhält man

$$\begin{aligned} l = & \left(\frac{l' - \frac{v}{c}\sqrt{y'^2 + l'^2}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} + \frac{\frac{v}{c}\,y'}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \right) \\ & \qquad + v \left(-\frac{1}{c}\,\frac{y'}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} + \frac{1}{c}\,\frac{\sqrt{y'^2 + l'^2} - \frac{v}{c}\,l'}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \right) \\ = & \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \left(l' - \frac{v}{c}\sqrt{y'^2 + l'^2} + \frac{v}{c}\,y' - \frac{v}{c}\,y' + \frac{v}{c}\sqrt{y'^2 + l'^2} - \frac{v^2}{c^2}\,l' \right) \\ = & \, l' \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \end{aligned}$$

wieder in voller Übereinstimmung mit der Einsteinschen Definition und der Gleichung (1).

Wir lassen nun eine weitere Tabelle folgen, welche die Abhängigkeit der Werte der t_A und t_B von $\frac{v}{c}$ erkennen läßt und schließlich die Gleichheit der Summe von $\lambda + v\,(t_A - t_B)$ mit dem nach Gleichung (1) berechneten Werte von l zeigt.

$\frac{v}{c}$	t_A	t_B	$v(t_A - t_B)$	$\lambda + v(t_A - t_B)$	$l = l' \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$
0	$-\frac{1}{c}$ 4	$-\frac{1}{c}$ 5	0	3	3
0,1	$-\frac{1}{c}$ 4,020 2	$-\frac{1}{c}$ 4,723 7	0,070 35	2,985 0	2,985 0
0,2	$-\frac{1}{c}$ 4,082 5	$-\frac{1}{c}$ 4,490 7	0,081 64	2,939 3	2,939 3
0,3	$-\frac{1}{c}$ 4,193 14	$-\frac{1}{c}$ 4,297 96	0,031 44	2,861 8	2,861 8
0,4	$-\frac{1}{c}$ 4,364 36	$-\frac{1}{c}$ 4,146 14	— 0,087 3	2,749 5	2,749 5
0,5	$-\frac{1}{c}$ 4,618 80	$-\frac{1}{c}$ 4,041 44	— 0,288 68	2,598 1	2,598 1
0,6	$-\frac{1}{c}$ 5	$-\frac{1}{c}$ 4	— 0,6	2,4	2,4
0,7	$-\frac{1}{c}$ 5,601 12	$-\frac{1}{c}$ 4,060 81	— 1,078 22	2,142 4	2,142 4
0,8	$-\frac{1}{c}$ 6,666 67	$-\frac{1}{c}$ 4,333 33	— 1,866 67	1,8	1,8
0,9	$-\frac{1}{c}$ 9,176 63	$-\frac{1}{c}$ 5,276 56	— 3,510 06	1,307 7	1,307 7
0,999	$-\frac{1}{c}$ 89,465 08	$-\frac{1}{c}$ 44,799 65	—44,620 77	0,134 13	0,134 13
1,0	$-\frac{1}{c}$ ∞	$-\frac{1}{c}$ ∞	— ∞	0	0

Um l zu erhalten, braucht der ruhende Beobachter keine Zeitablesungen zu machen. Aus dem Vergleich von (3) und (5) folgt

$$t_B = -\frac{S_B}{c},$$

aus jenem von (4) und (6)

$$t_A = -\frac{S_A}{c},$$

so daß

$$(t_A - t_B) = \frac{1}{c}(S_B - S_A).$$

Dies kann weiter geschrieben werden:

$$(t_A - t_B) = \frac{y'}{c}\left(\frac{S_B}{y'} - \frac{S_A}{y'}\right) = \frac{y'}{c}\left(\frac{1}{\cos\beta} - \frac{1}{\cos\alpha}\right).$$

Weiter ist

$$\lambda = (x_B - x_A) = y'\left(\frac{x_B}{y'} - \frac{x_A}{y'}\right) = y'(\operatorname{tg}\beta - \operatorname{tg}\alpha),$$

womit endlich Gleichung (10) übergeht in

$$l = y'\left[(\operatorname{tg}\beta - \operatorname{tg}\alpha) + \frac{v}{c}\left(\frac{1}{\cos\beta} - \frac{1}{\cos\alpha}\right)\right]. \qquad (11)$$

Die Berechnung der Länge des bewegten Stabes erfordert somit außer der Kenntnis der Stabgeschwindigkeit bloß die Messung der Länge y' und der Winkel α und β, also nur Messungen solcher Art, die bei der Lösung der Aufgabe benötigt werden, die Länge eines ruhenden Stabes zu ermitteln, wenn die unmittelbare Anlegung eines Maßstabes an den Stab nicht möglich ist.

Hadersdorf-Weidlingau, Nieder-Österreich, am 8. Juli 1924.

Über gestrichene und verschobene Spektralterme.

Von **A. Landé** in Tübingen.

(Eingegangen am 22. Juli 1924.)

§ 1. Folgerungen aus dem Zeemaneffekt für die gestrichenen Terme. — § 2. Folgerungen aus den Intervallen. — § 3. Die verschobenen Terme. — § 4. Die Durchbrechung des Auswahlprinzips.

§ 1. Die Vermutung, daß die zuerst von R. Götze untersuchten Kombinationen (pp'), (dd') gewöhnlicher Terme mit „gestrichenen" Termen auf einer Umbildung der Elektronenbahnen im Atomrumpf beruhen, wurde von Bohr[1]) 1922 im Anschluß an sein Aufbausystem in präziser Form für die Erdalkalien so ausgesprochen: Das zu vorletzt gebundene Elektron, z. B. des Ca, soll bei den gewöhnlichen Termen in einer 4_1-Bahn, bei den gestrichenen Termen in einer 3_3-Bahn laufen, während das zuletzt gebundene Leuchtelektron im np- und np'-Term gleicher Hauptquantenzahl n beidemal die gleiche n_2-Bahn beschreibt. Diese Ansicht suchte G. Wentzel[2]) 1924 zu stützen, indem er die Grenze ∞p der np-Termfolge um $\Delta \nu = 13700$ gegen die Grenze $\infty p'$ der np'-Termfolge verschoben nachzuweisen suchte, fast übereinstimmend mit der Differenz $\Delta \nu = 95719 - \frac{82069}{82009} = 2\mathfrak{s}^+ - 3\,\frac{\mathfrak{d}_2{}^+}{\mathfrak{d}_1{}^+}$, d. h. der 4_1- gegen der 3_3-Bahn im Ca^+-Spektrum. Bohr weist auf die Durchbrechung der Auswahlregel für k beim Übergang des vorletzten Ca-Elektrons von der 3_3- zur 4_1-Bahn hin, welche andererseits nach Franck für die relative Beständigkeit (Metastabilität) der gestrichenen Termzustände verantwortlich zu machen sei.

Im folgenden wird eine Änderung dieser spezialisierten Ansicht vorgeschlagen, welche unmittelbar aus den 1923 gefundenen Grundzügen des Impulsvektorgerüsts[3]) in den verschiedenen Komplextermzuständen ablesbar ist (Impulsquanten R, K, J von Rumpf, Leuchtelektron und Atomganzem auf Grund der Struktur, Intervalle und Zeemaneffekte bei den Multipletts). Es ergab sich nämlich u. a., daß zwei Termkomplexe, welche gleiche Multiplizität mit gleichen

[1]) N. Bohr, Drei Aufsätze über Spektren und Atombau, Nachschrift S. 148. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., 1922.

[2]) G. Wentzel, Phys. ZS. **25**, 182, 1924.

[3]) A. Landé, Termstruktur und Zeemaneffekt der Multipletts, ZS. f. Phys. **15**, 189, 1923.

„inneren“ Quantenzahlen und magnetischen Termaufspaltungen besitzen (wie beim Ca die Komplexe np und die Komplexe mp'), auch in den Impulsen K des Leuchtelektrons und R des Atomrumpfs einander gleich sein müssen, und daß überdies der bei np und mp' gemeinsame Rumpfimpuls R nur aus Impulsbeiträgen von n_1-Bahnen aufgebaut sein kann, soweit es sich um „Komplextermzustände erster Stufe“ handelt.

Die Beteiligung der Einzelimpulsbeiträge $^1/_2$ solcher n_1-Bahnen an dem durch den Zeemaneffekt ermittelten Rumpfimpuls $R = {}^3/_2$ der Tripletterme ist dann nach den übrigen Erfahrungen über den Schalenbau eindeutig gegeben: Zwei Impulse $^1/_2$ rühren her von den 1_1-Bahnen der beiden innersten Elektronen (Heliumschale), der dritte Impuls $^1/_2$ von dem im Erdalkali zu vorletzt gebundenen Elektron, während die symmetrisch abgeschlossenen Viererschalen niemals Rumpfimpulsbeiträge liefern. Es ist also das vorletzte Elektron bei den gewöhnlichen wie bei den gestrichenen Erdalkalitermen unbedingt als n_1-Bahn anzusprechen. Die Möglichkeit, daß das vorletzte Elektron als 3_3-Bahn (gestrichene Termen nach Bohr) mit dem Impulsbeitrag $^5/_2$ die beiden innersten Elektronenimpulse $^1/_2 + {}^1/_2$ zu der gewünschten Resultante $R = {}^3/_2 = {}^5/_2 - {}^1/_2 - {}^1/_2$ ergänzt, ist deshalb auszuschließen, weil ein solcher Rumpf zu Spektraltermen zweiter Stufe [1]) Anlaß geben würde.

Der Unterschied zwischen gewöhnlichen und gestrichenen Termen kann also nur in der Hauptquantenzahl n des vorletzten Elektrons liegen, und nicht in seiner Azimutalquantenzahl k, welche beidemal gleich 1 sein muß (bzw. $^1/_2$ in der Normierung von Heisenberg und Verf.). Das oben erwähnte Gegenargument von Wentzel wiegt übrigens um so weniger, als seine Bestimmung der Grenze $\infty p'$ eine ziemlich gezwungene Anwendung der Ritzschen Formel auf drei (hypothetisch) zu einer Serie gerechnete p'-Terme macht, die sich nur mit ganz ungewöhnlich großen Korrektionsgrößen der Ritzschen Formel einfügen. Mit der Abweisung der 3_3-Bahnen kann auch die von Wentzel, l. c., in Form eines allgemeinen Gesetzes vermutete und zu weiteren Schlüssen verwendete Auswahlregel beim Springen von zwei Elektronen nicht als haltbar angesehen werden. Allgemein dürften Vorschläge zur Erklärung der gestrichenen Terme, die ihre Begründung nur auf Vergleichen zwischen Termschwingungszahlen bauen, nicht entfernt diejenige Sicherheit beanspruchen können, welche die klaren Gesetzmäßigkeiten des Zeemaneffekts liefern.

---

[1]) A. Landé und W. Heisenberg, Termstruktur der Multipletts höherer Stufe. ZS. f. Phys. **25**, 279, 1924.

Wir verallgemeinern nun obigen, aus dem Zeemaneffekt abgelesenen Tatbestand für den Fall, daß außer gewöhnlichen x-Termen und gestrichenen x'-Termen noch weitere Termfolgen nx'', nx''' usw. existieren (Beispiele siehe unten): Beschreibt beim x-Term das vorletzte Elektron eine n_1-Bahn, so beschreibt es bei den x'-, x''-, x'''-Termen eine m_1-Bahn mit $m = n + 1$, $n + 2$, $n + 3$ usw. und stets $k = 1$. Die Termart, ob p- oder d-Term, wird durch die azimutale Quantenzahl $k = 2$ oder $k = 3$ (bzw. $K = {}^3/_2$ oder $K = {}^5/_2$ in der systematischen Normierung) usw. des zuletzt gebundenen Leuchtelektrons bestimmt. Bei den Kombinationen zweier x-Terme untereinander oder zweier x'-Terme untereinander usw. springt nur das Leuchtelektron unter Befolgung der Auswahlregel $k \longrightarrow k \pm 1$. Bei einer gemischten Kombination (xx') oder $(x'x'')$ oder (xx'') usw. springt das vorletzte Elektron, und zwar unter Beibehaltung seines $k = 1$, indem sich jedoch seine Hauptquantenzahl n ändert.

Während Bohrs spezialisierte Vorstellung $3_3 \longrightarrow 4_1$ einen k-Sprung des vorletzten Elektrons um 2 Quanten verlangte, stellen wir einen k-Sprung um Null fest, der ebenfalls den üblichen Auswahlregeln widerspricht, andererseits aber wieder im Sinne von Franck und Reiche die Metastabilität der gestrichenen Termzustände gewährleistet.

§ 2. Neben dem Zeemaneffekt und der Multiplettstruktur gibt die Betrachtung der Termintervalle näheren Aufschluß über die Elektronenbahnen bei den gewöhnlichen und den gestrichenen Termen; denn die Termintervalle hängen ja, wie ihre relativistischen Gesetzmäßigkeiten lehren [1]), eng mit den Dimensionen der inneren und äußeren Bahnschleife des Leuchtelektrons zusammen. Als typisches Beispiel betrachten wir wieder das Ca-Spektrum. Hier liegen nach Paschen und Götze [2]) und nach del Campo [3]) folgende drei p'-Termkomplexe vor:

mp'	bei 10800 mit den Intervallen	86,79 : 47,33	$(5_1\ 4_2)$
np'	„ 750 „ „ „	25,90 : 13,54	$(5_1\ 5_2)$
op'	„ — 5000 „ „ „	14,59 : 11,73	$(5_1\ 6_2)$

welche kombinieren mit dem p-Term:

$2p$ bei 34000 mit den Intervallen 105,92 : 52,24 $(4_1\ 4_2)$.

Die geringe Verschiedenheit der Intervalle in mp' gegenüber denen in $2p$ zeigt, daß das Leuchtelektron beidemal dieselbe n_k-Quantenbahn

1) A. Landé, ZS. f. Phys. **25**, 46, 1924.

2) Paschen und Götze, Seriengesetze der Linienspektren. Berlin, J. Springer, 1922.

3) A. del Campo, Trabajos Lab. Fis. Madrid 1923, S. 31.

mit $k = 2$ beschreibt, die Differenz $mp' - 2p$ also durch Änderung der Hauptquantenzahl n bei der n_1-Bahn des vorletzten Elektrons zustande kommt. Die kleineren Intervalle von np' und op' zeigen gemäß den relativistischen Intervallgesetzen, daß hier das Leuchtelektron n_2-Bahnen mit größeren n als bei mp' und $2p$ ausführt. Im Anschluß an Bohrs Schalenbausystem können die n_k-Bahnen des vorletzten und letzten Elektrons speziell so vermutet werden, wie es in Klammern hinter den Termintervallen oben angegeben ist; jedoch haben letztere Einzelangaben einen viel geringeren Grad von Sicherheit. Immerhin kann man sie quantitativ zu stützen suchen durch folgende Gegenüberstellung gemessener Ca-Terme und Differenzen beim Übergang $\longrightarrow$ von einer Konfiguration des vorletzten und letzten Elektrons zu einer andern:

$$(4_1\,4_1) \longrightarrow (5_1\,4_1) = (4_1\,4_1) \longrightarrow (4_1\,5_1)$$
$$= 2s - 3s = 17765 - 8830 = 8935$$
$$(4_1\,3_3) \longrightarrow (5_1\,3_3) = 3d_1 \longrightarrow md_1' = 28934 - 11045 = 17889$$
$$(4_1\,4_2) \longrightarrow (5_1\,4_2) = 2p_1 \longrightarrow mp_1' = 33988 - 10752 = 23236$$
$$(4_1\,\infty) \longrightarrow (5_1\,\infty) = 2s^+ \longrightarrow 3s^+ = 95719 - 43554 = 52165$$

Dieses Schema zeigt nämlich, daß der Übergang des vorletzten Elektrons von der 4_1- zur 5_1-Bahn sukzessiv ansteigende Energien braucht, wenn dabei das erste Mal das Leuchtelektron auf der 4_1-Bahn, das zweite Mal auf der 3_3-Bahn, das dritte Mal auf der 4_2-Bahn gehalten wird und das vierte Mal ganz abgetrennt ist. Natürlich ist solchen Betrachtungen keinerlei bindende Beweiskraft zuzumessen; vielmehr stützen wir uns nach wie vor auf die sicheren Schlüsse aus dem Zeemaneffekt.

Ähnlich wie bei Ca liegen die Verhältnisse bei Be. Hier existieren nach Back[1]) zwei Termkomplexe

$2p$ mit den Intervallen 2,36 : 0,69
p' „ „ „ 2,03 : 1,41

Die annähernde Größengleichheit der Intervalle zeigt, daß das Leuchtelektron beidemal die gleiche n_k-Bahn ausführt und nur wieder das vorletzte Elektron zwei verschiedene n_1-Bahnen beschreibt. Auch bei Sr und Ba finden sich analoge Verhältnisse.

Ein anderes Beispiel entnehmen wir dem Cr-Spektrum ($Z = 24$). Nach Frl. Gieseler[2]) finden sich im Cr-Quintettsystem u. a. drei

---

[1]) E. Back, Zur Kenntnis des Zeemaneffektes. Ann. d. Phys. **70**, 333, 1923.
[2]) H. Gieseler, Das Bogenspektum des Chroms. ZS. f. Phys. **22**, 228, 1924.

zu einer gestrichenen Serie gerechnete Quintett-f-Termkomplexe n_{4j}^5, nämlich (l. c., S. 234):

$4f' = 4_{4j}^5$ bei 23500 mit den Intervallen 174,01 : 141,03 : 106,65 : 71,40,
$5f' = 5_{4j}^5$ „ 13400 „ „ „ 168,85 : 138,74 : 114,73 : 64,98,
$6f' = 6_{4j}^5$ „ 9300 „ „ „ 157,96 : 131,20 : 85,24 : 67,64.

Die annähernde Gleichheit dieser Intervallgrößen zeigt, daß nicht etwa das Leuchtelektron hier eine 4_4-, 5_4- und 6_4-Bahn beschreibt, sondern allemal die gleiche n_4-Bahn ausführt, dafür aber eins der früher gebundenen Elektronen auf n_1-Bahnen verschiedener Hauptquantenzahl n läuft. Die drei Terme wären also besser als $4f'$, $4f''$ und $4f'''$ zu bezeichnen, um anzudeuten, daß ihr Seriencharakter von den sukzessiven n_1-Bahnen eines früheren Elektrons herrührt.

Ähnliche Verhältnisse, f- und f'-Termkomplexe mit nahezu gleichen Intervallen, finden sich in den von Meggers[1]) beobachteten Multipletts des Vanadiums.

Größere Reihen von Termen mit nahezu konstanten Intervallen finden z. B. Kiess und Kiess[2]) bei Ti ($Z = 22$). Um auch hier nur ein Beispiel herauszugreifen, so existiert im Triplettsystem des Ti ein f-Termkomplex mit den Intervallen 216,81 : 170,04, welcher kombiniert mit 8 anderen f-Termkomplexen mit den Intervallen:

152,37 : 98,58, 161,18 : 119,78, 132,62 : 89,40, 160,84 : 116,05
126,36 : 97,95, 126,50 : 92,85, 166,50 : 120,06, 20,73 : 24,46.

Die annähernde Gleichheit der ersten sieben dieser Intervalle zeigt, daß bei diesen sieben f-Termkomplexen das Leuchtelektron jedesmal dieselbe n_4-Bahn durchläuft; nur der achte Termkomplex mit seinem erheblich kleineren Intervall entspricht offenbar einer größeren n_4-Bahn des Leuchtelektrons. Die große Mannigfaltigkeit der gestrichenen Terme bei Ti ist darauf zurückzuführen, daß hier nicht nur das vorletzte, sondern auch das dritt- und viertletzte Elektron, entsprechend der Stellung des Ti im periodischen System, zu Übergängen auf höhere n_1-Bahnen fähig sein kann, stets aber unter Beibehaltung der azimutalen Quantenzahl $k = 1$; denn andernfalls würde man sofort Spektralterme zweiter Stufe, nicht gestrichene Tripletterme erster Stufe erhalten.

---

[1]) W. F. Meggers, Journ. Wash. Acad. **13**, 317, 1923 und **14**, 151, 1924; ferner O. Laporte, Phys. ZS. **24**, 510, 1923, welcher ähnlich wie Götze das Kombinationsschema $(d\,d')$, $(f\,f')$, $(d\,f)$, $(d'\,f')$ nachweist.

[2]) Kiess und Kiess, Journ. Opt. Soc. Americ. **8**, 607, 1924.

Aus der eingehenden Diskussion der gestrichenen Terme bei den Multipletts verschiedener Elemente sind gewiß noch viele Einzelheiten über die n_k-Bahnen ermittelbar. In der vorliegenden Note sollte gezeigt werden, daß die Ergebnisse des Zeemaneffekts und der Intervallgrößen nicht nur in serienanalytischer, sondern auch in modellmäßiger Hinsicht zur Aufklärung hinzugezogen werden können.

§ 3. Ganz anders als bei den „gestrichenen" Termen liegen die Verhältnisse bei den „verschobenen" Termgruppen, wie sie z. B. im Neonspektrum von Paschen[1]) erkannt worden sind. Es handelt sich hier nicht um n_k-Bahnen eines inneren Elektrons mit $k = 1$ und verschiedenem n, sondern um n_k-Bahnen eines inneren Elektrons mit $k > 1$, gemeinsamem n, aber verschiedener Neigung dieser n_k-Bahn im Atom, wodurch dann die verschobene Termgruppe gegenüber der unverschobenen andere Rumpfquantenzahlen R und daher andere Multiplizität erhält. Z. B. bildet beim Neon die eine Gruppe ein Singulett-Triplettsystem, die verschobene ein Triplett-Quintettsystem, beide zusammen ein n^{1335}-System zweiter Stufe[2]). Im Gegensatz zu den gestrichenen Termen, welche sich nur in Spektren erster Stufe finden, können verschobene Terme nur vorkommen, wenn ein inneres Elektron als n_k-Bahn mit $k > 1$ verschiedene Neigungsmöglichkeit hat und somit ein Spektrum höherer Stufe veranlaßt. Strahlung tritt hier auf, wenn das zuletzt gebundene Leuchtelektron nach den gewöhnlichen Auswahlregeln ($k \longrightarrow k \pm 1$) springt, wobei das innere n_k-Elektron entweder seine Neigung beibehalten oder sie auch ändern kann. — Alle diese Vorstellungen sind in der Sprache der bisherigen Quantentheorie des Atombaues ausgedrückt, die sich auf Bohrs Annahme: Term = Energie : h gründet; bei einer Modifikation dieser Grundlagen würden auch die obigen Ausführungen in etwas modifizierter Weise aufgefaßt werden müssen.

§ 4. Die oben erläuterte Vorstellung über die gestrichenen Terme ergibt, daß bei den höher gestrichenen Termzuständen die Bahndimension des vorletzten Elektrons erheblich größer als die des „Leuchtelektrons" sein wird, so daß hinsichlieh des äußeren Atomanblicks das vorletzte und das letzte Elektron ihre Rolle vertauscht haben. Man wundert sich dann, wieso für die Übergänge des vorletzten Elektrons eine andere Auswahlregel ($k \longrightarrow k$) gilt, als man sie sonst für ein

---

[1]) F. Paschen, Das Spektrum des Neons. Ann. d. Phys. **60**, 405, 1919, und **63**, 201, 1920.

[2]) A. Landé und W. Heisenberg, l. c.

locker gebundenes Elektron, nämlich für das zuletzt gebundene Leuchtelektron ($k \longrightarrow k+1$) gewohnt ist. Diese Verwunderung ist der Ausdruck eines oft als selbstverständlich angenommenen „Vertauschungsprinzips", es komme für die Größe eines Terms und für die Übergänge zu einem anderen Term nicht darauf an, ob dieses oder jenes Elektron zum Rumpf zu rechnen sei oder ob es als Leuchtelektron anzusehen sei, vielmehr gebe es nur allgemeine Gesetze, denen die Elektronen folgen, ganz gleich, ob man sie zum Rumpf rechnet oder nicht. In der Tat wird ein solches Prinzip der endgültigen Theorie als Ideal vorschweben. Bei dem heutigen Stande der Quantentheorie des Atombaues ist jedoch dieses Ideal nicht erfüllt, vielmehr treffen wir fortwährend auf scheinbar grundlegende Unterschiede zwischen einem Rumpfelektron und dem zuletzt gebundenen Leuchtelektron. Erstens zeigt das System der anomalen Zeemaneffekte (g-Formel), soweit man sie auf Grund der Bohrschen Theorie zu deuten imstande ist, daß das Leuchtelektron sich zwar magnetisch normal verhält (u. a. auch dann, wenn es als s-Term gebunden eine n_1-Bahn beschreibt), daß dagegen die im Rumpf gebundenen n_1-Bahnen anomale, nämlich verdoppelte magnetische Energie besitzen [1]). Zweitens zeigt das von Heisenberg und Verf. [2]) kürzlich erläuterte „Verzweigungsprinzip" der Multipletts einen ebenfalls grundlegenden Unterschied zwischen Leucht- und Rumpfelektronen. Drittens beweist die Struktur und der Zeemaneffekt des Multipletts, daß (jedenfalls bei den Multipletts erster Stufe) scharf quantenmäßig bestimmte Impulsaufteilung des Gesamtimpulses J auf Leuchtelektron K und Rumpf R vorliegt, obwohl bei diesen oft stark gestörten und gewiß nicht mehr bedingt periodischen Systemen eine zeitliche Konstanz von K für sich und R für sich mechanisch eigentlich unmöglich ist. Anders gesprochen, der Rumpf bildet für sich in dieser Beziehung ein abgeschlossenes Ganzes, und die Wechselwirkung zwischen dem Leuchtelektron und dem Rumpf ist unmechanisch geregelt.

Die besonderen Eigenschaften des Rumpfes einem Leuchtelektron gegenüber, bilden übrigens ein Gegenstück zu den besonderen Eigenschaften des Gesamtatoms einem äußeren stoßenden Elektron gegenüber, welches bekanntlich entweder elastisch reflektiert wird oder zu Quantensprüngen Anlaß gibt, jedenfalls aber unmechanisch in Wechselwirkung tritt. Allgemein gesprochen, hängt dieser ganze Fragenkomplex eng mit der

[1]) A. Landé, ZS. f. Phys. **15**, 189, 1923 und **17**, 292, 1923. W. Pauli, ebenda **16**, 155, 1923.

[2]) l. c.

Verknüpfung von Koppelungs- und Strahlungsvorgängen zusammen, worauf Bohr gelegentlich hingewiesen hat; eine befriedigende Lösung, die im engen Anschluß an das Korrespondenzprinzip zu suchen wäre, kann wohl im Rahmen der heutigen Quantentheorie des Atombaues kaum gefunden werden. Um so weniger darf man sich aber wundern, wenn unter den bekannten spektroskopischen Tatsachen viele sind, die beim heutigen Stand der Theorie dem Ideal allgemeiner Gesetze widersprechen, wie z. B. bei den pp'-Kombinationen die Verschiedenheit der Auswahlregeln für ein Leucht- und ein Rumpfelektron, selbst wenn letzteres lockerer gebunden ist als ersteres.

Für die Frage, ob nicht schon jetzt Andeutungen gefunden werden können, wie sich das Korrespondenzprinzip mit der Durchbrechung der k-Auswahlregel bei der Ausstrahlung der Linien (pp'), (dd') usw. abfinden könnte, ist vielleicht der Hinweis von Nutzen, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen n_1-Bahnen und n_k-Bahnen mit $k > 1$ insofern besteht, als die Fourierkoeffizienten bei n_1- und n_k-Bahnen durchaus gleicher Art sind, die Quantenübergänge aber zwar bei den n_k-Bahnen $(k > 1)$ durch Absorption und Emission von Strahlung zu höheren und niederen k führen können, die n_1-Bahnen jedoch nicht zu niedrigerem $k < 1$ herabsinken dürfen. Es können also für die Berechnung von Übergangswahrscheinlichkeiten die Fourierkoeffizienten nicht bei allen Bahnen einheitlich in Rechnung gesetzt werden, im Gegensatz zu der üblichen Handhabung des Korrespondenzprinzips im Rahmen der gegenwärtigen Quantentheorie des Atombaues.

Zur elektrischen Leitfähigkeit der Metalle[1].

Von **Franz Simon** in Berlin.

(Eingegangen am 13. August 1924.)

Es wird gezeigt, daß man die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle beim Schmelzen, bei Modifikationsänderung, durch Druck und ihren Temperaturkoeffizienten auch im flüssigen Zustande der Richtung und Größenordnung nach durch die Änderung der Schwingungszahl der Atome erklären kann, wenn man die Konstante der Grüneisenschen Formel der letzteren proportional setzt, wie dies in einer früheren Arbeit wahrscheinlich gemacht wurde.

Vor kurzem hatte ich an anderer Stelle gezeigt, daß die „atomare elektrische Leitfähigkeit" der Metalle, wenn man sie exakter als bisher definiert, bei reduzierten Temperaturen nur eine Funktion der Anordnungsart der äußersten Elektronen der Atome im Sinne der Bohrschen Theorie ist, und zwar so, daß sie in jeder Untergruppe des periodischen Systems der Elemente gleich ist und mit der Zahl der Elektronen in der äußersten Schale abnimmt[2]). Ich definierte die atomare Leitfähigkeit Λ für reguläre Kristalle und kristalline Substanzen als die eines 1 g-Atom enthaltenden Würfels:

$$\Lambda = \varkappa \,.\, V^{1/3} \qquad (1)$$

($\varkappa$ = spezifische Leitfähigkeit, V = Atomvolumen). Die Reduktion der Temperatur wurde mit Hilfe der Grüneisenschen Formel[3]) vorgenommen, nach der die Leitfähigkeit umgekehrt proportional der absoluten Temperatur und der Atomwärme sich ändert, wobei letztere im Sinne der Debyeschen Theorie eine Funktion von $\frac{\beta\nu}{T}$ ist (ν = Schwingungszahl der Atome). Reduzierte Temperaturen sind also solche mit gleichem $\frac{\beta\nu}{T}$.

---

[1]) Vorgetragen in der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 2. Mai 1924.

[2]) ZS. f. phys. Chem. **109**, 136, 1924. Ein Vierteljahr später erschien eine Abhandlung von O. Feussner (ZS. f. Phys. **25**, 215, 1924), der die gleiche Frage behandelt, jedoch zu viel weniger weitgehenden Ergebnissen kommt.

[3]) Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 186, 1913; **20**, 36, 1918; Phys. ZS. **19**, 382, 1918. Die Grüneisensche Formel gibt die experimentellen Daten im Bereich tiefer und mittlerer Temperaturen sehr gut wieder, das Gebiet der Supraleitfähigkeit natürlich ausgenommen. Bei hohen Temperaturen steigt der Widerstand etwas schneller als der Formel entspricht. Eine theoretische Deutung dieser den Beobachtungen bisher am besten entsprechenden Formel ist noch nicht gelungen.

Da nun in jeder Untergruppe des periodischen Systems die atomare Leitfähigkeit bei reduzierten Temperaturen ungefähr gleich groß herauskommt, so heißt dies, daß in der Formel

$$\varLambda = \frac{\text{const.}}{T \cdot C_p} \tag{2}$$

const. gleich einer Konstanten, die nur durch die Anordnungsart der äußersten Elektronen bedingt ist, multipliziert mit $\beta\nu$ ist:

$$\varLambda = \frac{a \cdot \beta\nu}{C_p \cdot T}. \tag{3}$$

Die Proportionalität der Leitfähigkeit zur Schwingungszahl kann für die Erkenntnis des Elementarprozesses der elektrischen Leitung, über den ja eine sehr weitgehende Unkenntnis herrscht, von Bedeutung sein, und es soll deshalb Formel (3) noch einer weiteren Prüfung unterzogen werden. Man könnte sich allerdings fragen, ob es einen Sinn hat, auf einer empirischen Gleichung, wie es die Grüneisensche ist, weiter aufzubauen. Trotz ihres sehr einfachen Baues ist jedoch die Übereinstimmung mit dem Experiment so gut, daß sie zweifellos den wahren Verhältnissen sehr nahe kommen wird.

Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Volumen. Ob die Zerlegung von const. in $a \cdot \beta\nu$, auf die aus dem Vergleich einer Reihe von Substanzen geschlossen wurde, berechtigt ist, läßt sich auch an der einzelnen prüfen, zwar nicht am Temperaturverlauf der Leitfähigkeit, da ν fast temperaturkonstant ist, so doch an der Abhängigkeit von Volumen. Von den in Formel (3) auftretenden Größen ist ν volumenabhängig und damit auch die Atomwärme als Funktion von $\frac{\beta\nu}{T}$. In der vorerwähnten Arbeit habe ich gezeigt, daß a in den ersten beiden Gruppen des periodischen Systems in den Untergruppen je gleich groß ist, obwohl sich diese im Atomvolumen außerordentlich unterscheiden, ferner, daß es in nicht regulären Einkristallen von der Richtung scheinbar nicht abhängt, mit der doch die Atomabstände stark variieren, so daß wir es vorläufig als volumenkonstant betrachten wollen. Die Volumenabhängigkeit der Leitfähigkeit erscheint dann also nur durch die der Schwingungszahl bedingt.

Aus der kinetischen Theorie der Festkörper (Grüneisen) folgt, daß die Schwingungszahl bei Verminderung des Volumens zunimmt. Dies erklärt sich dadurch, daß bei Annäherung der Atome aneinander die Kräfte, die sie auf ein aus der Ruhelage entferntes Atom ausüben, wachsen.

Betrachtet man also zwei Modifikationen eines Metalles bei der gleichen Temperatur, so müßte nach Formel (3) die mit dem kleineren Volumen die größere Leitfähigkeit haben, da ν größer ist und die Atomwärme mit steigendem $\frac{\beta\nu}{T}$ fällt[1]). Dies ist aber genau die Bridgmansche Regel, die sich sowohl bei Modifikationsänderungen, wie auch beim Schmelzen bisher ausnahmslos bestätigt hat. (Was man sich unter ν bei Flüssigkeiten vorstellen soll, wird später erörtert werden.) So nimmt z. B. beim Schmelzen im allgemeinen das Volumen zu und dementsprechend die Leitfähigkeit ab, während beim Antimon, Wismut und Gallium das Volumen ab- und die Leitfähigkeit zunimmt. Eine quantitative Prüfung läßt sich mangels Materials nicht geben, ein größenordnungsmäßiger Vergleich erscheint beim Schmelzvorgang jedoch möglich.

Ratnowsky[2]) leitet nämlich eine Formel ab, nach der sich das Verhältnis der Schwingungszahlen im festen und flüssigen Zustand aus thermischen Daten errechnen läßt. Die Grundlagen seiner Rechnung sind zwar nicht unanfechtbar, die Größenordnungen werden aber wohl richtig wiedergegeben werden. Da C_p beim Schmelzen meist nur um einige Prozente springt, so können wir die Leitfähigkeitsänderung als allein durch die der Schwingungszahl gegeben ansehen. Beschränken wir uns auf regulär kristallisierende Stoffe — denn nur für diese hat die Benutzung eines ν-Wertes einen Sinn —, so findet man mit Ratnowsky $\frac{\nu_{\text{fest}}}{\nu_{\text{flüssig}}} = 1{,}3$ bis $1{,}5$, während die Versuche $\frac{\Lambda_{\text{fest}}}{\Lambda_{\text{flüssig}}} = 1{,}3$ bis $2{,}0$ ergeben[3]). Die Übereinstimmung erscheint befriedigend.

Die Leitfähigkeit wird durch Druck, d. h. durch Verminderung des Volumens erhöht, also in Übereinstimmung mit unserer Auffassung. Zur Berechnung der Größe des Einflusses gehen wir am einfachsten, wie Grüneisen[4]), von der Gleichung aus:

$$\left(\frac{\partial \ln \Lambda}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln \Lambda}{\partial p}\right)_S - \left(\frac{\partial \ln \Lambda}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S.$$

Dabei bedeutet der Index S, daß die Differentiation bei konstanter Entropie auszuführen ist. Da diese nur Funktion von $\frac{\beta\nu}{T}$ ist und das

[1]) Umwandlungs- und Schmelzpunke liegen allermeistens so hoch, daß das Gebiet des Dulong-Petitschen Gesetzes erreicht ist. Daher ist der Einfluß der Änderung der Atomwärme nur klein.

[2]) Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 1033, 1914.

[3]) Nach Siebel, Die Elektrizität in Metallen, S. 40. Braunschweig 1922.

[4]) Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 186, 1913.

gleiche nach (3) für Λ gilt, so ist $\left(\frac{\partial \ln \Lambda}{\partial p}\right)_S = 0$. Aus dem zweiten Gliede erhält man durch einige Umformungen:

$$\left(\frac{\partial \ln \Lambda}{\partial p}\right)_T = -\frac{V.T\,3\beta.\alpha_T}{C_p} \tag{4}$$

(β = linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient, α_T = Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit). In Tabelle 1 sind die berechneten und die experimentellen Werte von $\left(\frac{\partial \ln \Lambda}{\partial p}\right)_T \cdot 10^7$ [1]) für regulär kristallisierende Metalle zusammengestellt:

Tabelle 1.

	ber.	exp.		ber.	exp.		ber.	exp.
Co	18	9	Ag	27	36	W	7	14
Ni	18	16	Pd	13	20	Pt	10	20
Al	38	42	Au	19	31	Pb	68	145
Cu	17	20	M	7	13	Na	280	660
Fe	19	24	Ta	8	15	K	630	1860

Die Größenordnung stimmt zwar, doch sind die experimentellen Werte meist größer, nur in zwei Fällen kleiner — und zwar außerhalb der Fehlergrenzen — als die errechneten. Es ist möglich, daß, da die Messungen immer an kristallinem Material ausgeführt wurden, die mangelnde quantitative Übereinstimmung von einer Veränderung der Übergangswiderstände zwischen den Kriställchen herrührt. Messungen an Einkristallen sind im Gange [2]).

Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit flüssiger Metalle. Die ursprüngliche Grüneisensche Formel (2) ist auf flüssige Metalle nicht anwendbar, die Leitfähigkeit nimmt viel weniger ab, als es die Formel verlangt. Es ist zu prüfen, ob die Fassung (3) sich besser bewährt. Dazu muß man sich zuerst darüber klar werden, was die Schwingungszahl ν in Flüssigkeiten bedeutet. Eucken [3]) kommt auf

[1]) Sämtliche experimentellen Werte nach Landolt-Börnstein, 5. Auflage.

[2]) Die oben benutzten Daten sind bei Zimmertemperatur, also im Vergleich zu den $\beta\nu$ hohen Temperaturen erhalten worden. In diesem Falle rührt der Effekt im wesentlichen von der Änderung des ν mit dem Druck her, während die Änderung der Atomwärme ganz zurücktritt. Bei tiefen Temperaturen muß der letztere Einfluß stark hervortreten und z. B. im Gebiet des T^3-Gesetzes dreimal so groß als der erste sein. Versuche bei tiefen Temperaturen sind im Gange.

[3]) Verh. d. D. Phys. Ges. 18, 18, 1916.

Grund der Tatsache, daß sich beim Schmelzen die Mehrzahl der thermischen Eigenschaften, insbesondere die Atomwärme nicht wesentlich ändert, zu dem Schluß, daß „der Flüssigkeit eine aus Schwingungen bestehende Wärmebewegung zuzuschreiben ist, die der im festen Körper ähnlich ist, d. h. annähernd ebensoviel potentielle wie kinetische Energie enthält". Während nun aber ein fester Körper Energie aufnimmt, indem die Amplitude der Schwingungen wächst, ist dies bei der Flüssigkeit nicht möglich. Nach Lindemann sind nämlich beim Schmelzpunkt die Amplituden so groß, daß sich die Wirkungssphären der Atome berühren. Soll also die Flüssigkeit Energie aufnehmen, so kann sie dies nur durch Erhöhung der Schwingungszahl[1]), und zwar setzt Eucken $\beta\nu \sim$ Molekulargeschwindigkeit $\sim \sqrt{E}$ ($E =$ Energieinhalt). Unter dieser Annahme gelang es ihm, die spezifischen Wärmen des flüssigen Wasserstoffs, der einzigen Flüssigkeit, an der bisher ein Quantenabfall[2]) festgestellt wurde, befriedigend darzustellen. Setzen wir die Atomwärme konstant, was für Flüssigkeiten meist in guter Annäherung gilt, so wird $\nu \sim \sqrt{T}$ und durch Einsetzen in (3)

$$\Lambda_{\text{flüssig}} = \frac{\text{const.}}{\sqrt{T}}. \tag{5}$$

Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit, der nach (3) für feste Körper bei konstantem $C_p = 1/T$ ist, wird nach (5) für Flüssigkeiten: $1/2\,T$, also halb so groß. Siebel schreibt in seinem bereits erwähnten Buch, daß der Leitfähigkeitskoeffizient beim Schmelzen eine plötzliche Änderung erfährt, und zwar ist er im flüssigen Zustand stets kleiner als im festen. Eine quantitative Prüfung ist beim Lithium, Kupfer, Silber und Gold möglich[3]). In Tabelle 2 ist neben der absoluten Temperatur das Verhältnis des Widerstandes zu dem bei 0° C w/w_0 und $B = b \cdot \frac{w/w_0}{\sqrt{T}}$ angegeben. B soll, wenn Formel (5) gilt, eine Konstante sein, b ist so bemessen, daß B für die tiefste Temperatur gleich 1 wird.

Die Übereinstimmung ist beim Kupfer vorzüglich (Änderung von T 27 Proz., von B 0,6 Proz.), beim Lithium und Gold hinreichend (Änderung von T 11 bzw. 33 Proz., von B 1,7 bzw. 4 Proz.), schlecht hin-

---

1) Unter Vernachlässigung der thermischen Ausdehnung.

2) Dies gilt natürlich nur für die Schwingungen der Moleküle gegeneinander.

3) Nach Landolt-Börnstein, 5. Auflage. Natrium und Kalium eignen sich nicht zur Prüfung, da die Alkalimetalle nach Rengade (C. R. **156**, 1897, 1913) starke Anomalien der spezifischen Wärme aufweisen.

gegen beim Silber (Änderung von T 31 Proz., von B 11 Proz.). Dabei ist aber zu bedenken, daß wir C_p konstant gesetzt und mangels experimenteller Daten die thermische Ausdehnung vernachlässigt haben, die außer in die ν-Berechnung auch noch in die Umrechnung der gemessenen spezifischen in atomare Leitfähigkeiten eingeht. Beim Quecksilber errechnet sich der Temperaturkoeffizient zwischen 0 und 100° C zu 0,0013, gegen den gemessenen 0,0010 (Temperaturkoeffizient der festen Metalle ungefähr 0,004) [1]). Aus der im ganzen hinreichenden Übereinstimmung kann man schließen, daß der Mechanismus der elektrischen Leitung im festen und flüssigen Zustand nicht sehr verschieden sein wird [2]).

Tabelle 2.

T	w/w_0	B	T	w/w_0	B
	Lithium			Kupfer	
452	3,549	1,000	1356	12,28	1,000
473	3,609	$0{,}99_5$	1373	12,35	$1{,}00_0$
503	3,681	$0{,}98_3$	1613	13,48	$1{,}00_6$
			1723	13,96	$1{,}00_5$
11 Proz.	—	1,7 Proz.	27 Proz.	—	0,6 Proz.
	Silber			Gold	
1233	10,03	1,00	1336	13,30	1,00
1273	10,30	1,01	1373	13,53	1,00
1373	11,01	1,04	1473	14,14	1,01
1473	11,7	1,07	1573	14,75	1,02
1573	12,4	1,09	1673	15,36	1,03
1613	12,7	1,11	1773	15,97	1,04
31 Proz.	—	11 Proz.	33 Proz.	—	4 Proz.

Aus den vorstehenden Betrachtungen haben sich keineswegs strenge Gesetzmäßigkeiten ergeben, was auch nicht zu erwarten war, da einmal die Beobachtungen nicht sicher genug sind — starker Einfluß kleiner Verunreinigungen, Messungen an kristallinem Material statt an Kristallen —, hauptsächlich aber die im Laufe der Rechnung gemachten Vereinfachungen recht weit gehen. Bei dem Mangel einer Vorstellung über den Mecha-

---

[1]) Hier wurde $\varkappa = \dfrac{\text{const.}}{V^{1/3}\, C_p \sqrt{T}}$ gesetzt, also der Einfluß des nicht konstanten C_p und V auf ν noch vernachlässigt.

[2]) Auch bei Festkörpern ändert sich infolge der thermischen Ausdehnung ν etwas mit der Temperatur. Die dadurch entstehende Korrektion an (2) liegt in der gleichen Richtung und Größenordnung wie die von der Grüneisenschen Formel bei höheren Temperaturen beobachteten Abweichungen. (Siehe Anmerkung 3, S. 157.)

nismus der elektrischen Leitung kommt es aber vorläufig auch nur darauf an, das Beobachtungsmaterial von möglichst wenigen Gesichtspunkten aus zusammenzufassen.

Und so glaube ich gezeigt zu haben, daß man in großen Zügen die elektrische Leitfähigkeit der Metalle nicht nur ihrem Absolutwert nach, sondern auch als Funktion der Temperatur im festen und flüssigen Zustande und als Funktion des Volumens — Änderung mit dem Druck, mit der Modifikation und beim Schmelzen — darstellen kann, ohne außer den thermischen bzw. Zustandsgrößen des Metalls mehr als eine elektrische Konstante zu benötigen, die dabei nicht einmal von Substanz zu Substanz variiert, sondern nur von der Anordnungsart der äußersten Elektronen abhängt.

Über den Versuch einer theoretischen Ableitung der Grüneisenschen Formel werde ich demnächst berichten.

Berlin, Phys.-Chem. Institut der Universität, 10. August 1924.

Die Ausbreitung und Zerstreuung des Lichtes in optisch aktiven Substanzen.

Von **Richard Gans** in La Plata.

(Eingegangen am 10. Juli 1924).

Es werden in Ergänzung früherer Arbeiten und unter Richtigstellung einiger Rechnungen von Born die für die Lichtfortpflanzung in optisch aktiven Substanzen charakteristischen Größen Brechung, Zirkularpolarisation und Zerstreuung streng abgeleitet.

In meiner Arbeit über das Tyndallphänomen in Flüssigkeiten [1]) hatte ich einen Abschnitt der Lichtzerstreuung in natürlich drehenden Stoffen gewidmet und hatte mich bei der Ableitung der diese Erscheinung beherrschenden Formeln auf eine Arbeit von Born [2]) gestützt. Da aber Herrn Born in dieser Abhandlung ein Fehler unterlaufen ist, so muß ich auch meine diesbezüglichen Resultate verbessern. Ich werde mich dabei, um Platz zu sparen, auf die Bornschen Gleichungen berufen.

§ 1. Die Polarisation. Born setzt die Verschiebungskomponenten der Schwingungen in der Form an [siehe Born, l. c., Gleichung (7)]

$$u_k = \frac{\xi_k}{\sqrt{m_k}} e^{-i\omega t} e^{\frac{i\omega}{c}(\mathfrak{s}, \mathfrak{r}_k)} \text{ usw.} \tag{1}$$

und berechnet in seinen Gleichungen (19) und (21') die ersten beiden Näherungen ξ_k^0 bzw. ξ_k' von

$$\xi_k = \xi_k^0 + \xi_k' + \cdots \tag{2}$$

Bildet man dann das elektrische Moment $\mathfrak{p}_k = \sum_k \varepsilon_k U_k$, so folgt durch Entwicklung der Exponentialfunktion in (1)

$$\mathfrak{p}_x = \sum_k \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}} e^{-i\omega t}(\xi_k^0 + \xi_k')\left(1 + \frac{i\omega}{c}(\mathfrak{s}, \mathfrak{r}_k)\right),$$

oder mit genügender Annäherung

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{p}_x = \mathfrak{p}_x^0 + \mathfrak{p}_x' + \mathfrak{p}_x'' = \sum_k \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}} e^{-i\omega t}\, \xi_k^0 + \sum_k \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}} e^{-i\omega t}\, \xi_k' \\ + \frac{i\omega}{c} \sum_k \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}} \xi_k^0\, (\mathfrak{s}, \mathfrak{r}_k). \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Born läßt versehentlich das letzte dieser drei Glieder fort, welches von der gleichen Größenordnung wie das zweite Glied ist.

---

[1]) R. Gans, ZS. f. Phys. **17**, 353, 1923.
[2]) M. Born, Ann. d. Phys. (4) **55**, 177, 1918.

Setzt man in (3) die Werte $\mathfrak{x}_k^0$ und $\mathfrak{x}_k'$ [Born, l. c., Gleichungen (19) und (21')] ein, so erhält man wie er [Born, Gleichung (27)]

$$\mathfrak{p}^0 = \sum_j \frac{\mathfrak{L}^j}{\omega_j^2 - \omega^2} (\mathfrak{L}^j, \mathfrak{K}) \tag{4}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{p}_x^0 &= g_{11}\mathfrak{K}_x + g_{12}\mathfrak{K}_y + g_{13}\mathfrak{K}_z \\ \mathfrak{p}_y^0 &= g_{21}\mathfrak{K}_x + g_{22}\mathfrak{K}_y + g_{23}\mathfrak{K}_z \qquad (g_{ik} = g_{ki}) \\ \mathfrak{p}_z^0 &= g_{31}\mathfrak{K}_x + g_{32}\mathfrak{K}_y + g_{33}\mathfrak{K}_z \end{aligned}\right\} \tag{4'}$$

wo $g_{11} = \sum_j \frac{\mathfrak{L}_x^{(j)2}}{\omega_j^2 - \omega^2}$; $g_{12} = g_{21} = \sum_j \frac{\mathfrak{L}_x^j \mathfrak{L}_y^j}{\omega_j^2 - \omega^2}$ usw. die Komponenten eines symmetrischen Tensors sind und $\mathfrak{K}$ die erregende Kraft in einem festen Punkte der Molekel, sagen wir kurz dem „Mittelpunkte“, bedeutet.

Mit Born erhalten wir ferner [l. c., Gleichung (28')]

$$\mathfrak{p}' = \frac{i\omega}{c} \sum_j \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2} \sum_{j'} \left[\mathfrak{K}, [\mathfrak{L}^j, \mathfrak{L}^{j'}]\right] (\mathfrak{s}, \mathfrak{R}^{jj'}). \tag{5}$$

Wir wollen diesen Wert jedoch umformen, indem wir $\mathfrak{L}^j$ und $\mathfrak{R}^{jj'}$ durch die Bornschen Definitionsgleichungen (24) und (25) dieser Vektoren ersetzen und die Summation bezüglich j' mit Beachtung seiner Orthogonalitätsbedingungen (18'') ausführen.

Wir übergehen diese Ableitung, die keine Schwierigkeit bietet, und geben nur das Endresultat an. Es folgt

$$\mathfrak{p}' = \frac{i\omega}{c} \sum_j \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2} \left[\mathfrak{K}, [\mathfrak{L}^j, \mathfrak{N}^j]\right]. \tag{6}$$

Hier bedeutet

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{N}^j &= m_{11}^j \mathfrak{s}_x + m_{12}^j \mathfrak{s}_y + m_{13}^j \mathfrak{s}_z \\ \mathfrak{N}_y^j &= m_{21}^j \mathfrak{s}_x + m_{22}^j \mathfrak{s}_y + m_{23}^j \mathfrak{s}_z \\ \mathfrak{N}_z^j &= m_{31}^j \mathfrak{s}_x + m_{32}^j \mathfrak{s}_y + m_{33}^j \mathfrak{s}_z \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

und die m_{ik}^j sind die Komponenten des unsymmetrischen Tensors

$$\left.\begin{aligned} m_{11}^j &= \sum_k \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}} \alpha_{kj} x_k, & m_{12}^j &= \sum_k \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}} \alpha_{kj} y_k, & m_{13}^j &= \sum_k \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}} \alpha_{kj} z_k, \\ m_{21}^j &= \sum_k \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}} \beta_{kj} x_k, & m_{22}^j &= \sum_k \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}} \beta_{kj} y_k, & m_{23}^j &= \sum_k \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}} \beta_{kj} z_k, \\ m_{31}^j &= \sum_k \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}} \gamma_{kj} x_k, & m_{32}^j &= \sum_k \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}} \gamma_{kj} y_k, & m_{33}^j &= \sum_k \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}} \gamma_{kj} z_k. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

$\mathfrak{p}''$ ergibt sich aus dem letzten Summanden der Gleichung (3) durch Einsetzen von $\mathfrak{x}_k^0$, und zwar erhält man mit Benutzung von (7)

$$\mathfrak{p}'' = \frac{i\omega}{c} \sum_j \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2} \mathfrak{N}^j (\mathfrak{L}^j, \mathfrak{K}). \tag{9}$$

Als Summe von (6) und (9) folgt mittels einer elementaren Vektorbeziehung [1])

$$\mathfrak{p}_1 = \mathfrak{p}' + \mathfrak{p}'' = \frac{i\omega}{c} \sum_j \frac{\mathfrak{L}^j}{\omega_j^2 - \omega^2} (\mathfrak{N}^j, \mathfrak{K}), \tag{10}$$

und im ganzen wird nach (4) und (10)

$$\mathfrak{p} = \mathfrak{p}^0 + \mathfrak{p}^1. \tag{11}$$

Uns interessiert zunächst der räumliche Mittelwert $\bar{\mathfrak{p}}$ des Moments, da $\mathfrak{P} = N\bar{\mathfrak{p}}$ die für die Lichtfortpflanzung maßgebende Polarisation ist.

Gemäß (11) zerlegt sich $\mathfrak{P}$ in die Summanden $\mathfrak{P}^0$ und $\mathfrak{P}^1$, und nach (4) wird bei Gleichverteilung der Molekelachsen

$$\mathfrak{P}_0 = \frac{N}{3} \sum_j \frac{\mathfrak{L}_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2} \mathfrak{K}. \tag{12}$$

Um $\mathfrak{P}_1$ zu berechnen, zerlegen wir den Tensor m_{ik}^j in den symmetrischen Bestandteil a_{ik}^j und den antisymmetrischen Bestandteil b_{ik}^j, d. h. wir setzen

$$m_{ik}^j = a_{ik}^j + b_{ik}^j, \quad \text{wo} \quad a_{ki}^j = a_{ik}^j, \quad b_{ki}^j = -b_{ik}^j, \tag{13}$$

so daß

$$a_{ik}^j = \frac{m_{ik}^j + m_{ki}^j}{2}, \quad b_{ik}^j = \frac{m_{ik}^j - m_{ki}^j}{2}. \tag{13'}$$

Dadurch zerfällt $\mathfrak{p}^1$ auch in zwei Bestandteile $\mathfrak{p}^{11}$ und $\mathfrak{p}^{12}$, deren erster nach (10), wenn wir die Hauptachsen ξ, η, ζ des symmetrischen Tensors a_{ik}^j einführen, lautet

$$\mathfrak{p}_\xi^{11} = \frac{i\omega}{c} \sum_j \frac{\mathfrak{L}_\xi^j}{\omega_j^2 - \omega^2} (a_1^j\, \mathfrak{s}_\xi\, \mathfrak{K}_\xi\, a_2^j\, \mathfrak{s}_\eta\, \mathfrak{K}_\eta + a_3^j\, \mathfrak{s}_\zeta\, \mathfrak{K}_\zeta). \tag{14}$$

Hier bedeuten ξ, η, ζ in der Molekel feste Achsen, a_1^j, a_2^j, a_3^j die diesen Achsen entsprechenden Hauptwerte des Tensors a. Führen wir außerdem die im Raume festen Achsen x, y, z mittels des Schemas

	ξ	η	ζ
x	α_1	α_2	α_3
y	β_1	β_2	β_3
z	γ_1	γ_2	γ_3

(15)

[1]) Vgl. z. B. R. Gans, Einführung in die Vektoranalysis, 5. Aufl., 1923, S. 117, Formel (h).

ein und berücksichtigen, daß $\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{K}$ im Raume, dagegen die $\mathfrak{L}^j$ in der Molekel feste Richtungen haben, so folgt

$$\overline{\mathfrak{p}^{11}} = 0. \tag{16}$$

Ferner ist nach (10) und (13)

$$\mathfrak{p}^{12} = \frac{i\omega}{2c} \sum_j \frac{\mathfrak{L}^j}{\omega_j^2 - \omega^2} (\mathfrak{M}^j [\mathfrak{s}, \mathfrak{K}]), \tag{17}$$

wenn wir mit Born den in der Molekel festen Vektor $\mathfrak{M}^j$ mit den Komponenten

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{M}_x^j &= m_{32}^j - m_{23}^j = \sum_k \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}} (\gamma_{kj} y_k - \beta_{kj} z_k), \\
\mathfrak{M}_y^j &= m_{13}^j - m_{31}^j = \sum_k \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}} (\alpha_{kj} z_k - \gamma_{kj} x_k), \\
\mathfrak{M}_z^j &= m_{21}^j - m_{12}^j = \sum_k \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}} (\beta_{kj} x_k - \alpha_{kj} y_k)
\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

einführen.

Der Mittelwert dieses Beitrages ist

$$\overline{\mathfrak{p}^{12}} = \frac{i\omega}{6c} \sum_j \frac{(\mathfrak{L}^j \mathfrak{M}^j)}{\omega_j^2 - \omega^2} [\mathfrak{s}, \mathfrak{K}]. \tag{19}$$

Da nun die erregende Kraft nach der Bornschen Gleichung (5) proportional dem Faktor $e^{\frac{i\omega}{c}(\mathfrak{s}, \mathfrak{r})}$ ist, so ist $\frac{i\omega}{c} [\mathfrak{s}, \mathfrak{K}] = \text{rot } \mathfrak{K}$. Auf diesen für den Molekelmittelpunkt gültigen Wert rot $\mathfrak{K}$ wären wir direkt gekommen, wenn wir die erregende Kraft in der Umgebung des Molekelmittelpunktes in der folgenden Form entwickelt und in die Bewegungsgleichungen eingesetzt hätten:

$$\mathfrak{K}_x = \mathfrak{K}_{x0} + \left(\frac{\partial \mathfrak{K}_x}{\partial_x}\right)_0 x + \left(\frac{\partial \mathfrak{K}_x}{\partial_y}\right)_0 y + \left(\frac{\partial \mathfrak{K}_x}{\partial_z}\right)_0 z \text{ usw.}$$

Im folgenden Paragraphen werden wir sehen, daß es nicht gleichgültig ist, ob in (19) der Vektor $\mathfrak{K}$ oder *rot* $\mathfrak{K}$ vorkommt. Deshalb hätte ich es vorgezogen, den soeben skizzierten Weg zu gehen; ich habe es nur deshalb nicht getan, um mich mehr an die Bornschen Gleichungen halten zu können.

Somit nimmt (19) die Form an

$$\overline{\mathfrak{p}^{12}} = \frac{1}{6} \sum_j \frac{(\mathfrak{L}^j, \mathfrak{M}^j)}{\omega_j^2 - \omega^2} \, rot \, \mathfrak{K}. \tag{20}$$

Im ganzen erhalten wir also aus (12), (16) und (20)

$$\mathfrak{P} = \frac{N}{3}\sum_j \frac{\mathfrak{L}_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2}\mathfrak{K} + \frac{N}{6}\sum_j \frac{(\mathfrak{L}^j, \mathfrak{M}^j)}{\omega_j^2 - \omega^2} \mathit{rot}\,\mathfrak{K} = c_1\mathfrak{K} + c_2\,\mathit{rot}\,\mathfrak{K}. \quad (21)$$

Dieses Resultat unterscheidet sich nicht von dem Bornschen, da der Mittelwert des von ihm versehentlich fortgelassenen Gliedes bei Gleichverteilung der Molekeln verschwindet. Dagegen verschwindet das für die Lichterzeugung maßgebende Quadrat dieses Gliedes nicht.

§ 2. Brechung und Drehung der Polarisationsebene. Will man die Gleichung (21) für die Berechnung des Brechungsexponenten und der Drehung nutzbar machen, so muß man zunächst die Beziehung zwischen der Feldstärke $\mathfrak{E}$ und der erregenden Kraft $\mathfrak{K}$ angeben. Auf diesen Punkt müssen wir etwas genauer eingehen, da auch hier ein Irrtum in den Bornschen Überlegungen vorliegt.

Er setzt einfach, der Lorentzschen Gleichung entsprechend,

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P} \quad (22)$$

und führt diesen Wert zur Berechnung der spezifischen Drehung in (19) ein. Das darf man jedoch nicht tun, da das $\frac{i\omega}{c}[\mathfrak{s}, \mathfrak{K}]$ in (19) ein verkapptes $\mathit{rot}\,\mathfrak{K}$ ist, das im Molekelmittelpunkte genommen werden muß.

Lorentz[1]) hat aber darauf hingewiesen, daß im Mittelpunkte einer reinen Äther enthaltenden Kugel vom Radius R, die von dem polarisierbaren Medium umgeben ist, außer der Beziehung (22) noch die Gleichung gilt

$$\mathit{rot}\,\mathfrak{K} = \mathit{rot}\,\mathfrak{E}. \quad (23)$$

Diese beiden Gleichungen, welche richtig sind bei Vernachlässigung von $\left(\frac{R}{\lambda}\right)^2$ (λ Wellenlänge), stehen nur scheinbar im Widerspruch miteinander, denn jede von ihnen gilt nur im Mittelpunkte der betrachteten Kugel. Man darf also die erste nicht differentieren, um zur zweiten zu gelangen, denn solche Differentiation würde ein Fortschreiten zum Mittelpunkte einer benachbarten analogen Kugel bedeuten, und das steht hier nicht in Frage.

Führt man (22) und (23) in (21) ein, und löst nach $\mathfrak{P}$ auf, so erhält man

$$\mathfrak{P} = N\frac{c_1}{1 - \frac{4\pi}{3}Nc_1}\mathfrak{E} + N\frac{c_2}{1 - \frac{4\pi}{3}Nc_1}\mathit{rot}\,\mathfrak{E}. \quad (24)$$

[1]) H. A. Lorentz, Encycl. d. math. Wiss. 5, Art. 14, S. 214, Gl. (109) u. (112).

Setzt man

$$N \frac{c_1}{1 - \frac{4\pi}{3} N c_1} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}, \qquad \frac{N c_2}{1 - \frac{4\pi}{3} N c_1} = b,$$

so ergibt sich für die Dielektrizitätskonstante ε

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi c_1}{3} N = \frac{4\pi N}{9} \sum_j \frac{\mathfrak{L}^{(j)2}}{\omega_j^2 - \omega^2} \tag{25}$$

und für die Drehung der Polarisationsebene pro Längeneinheit

$$\mathfrak{D} = \frac{8\pi^3}{\lambda_0^2} b = \frac{8\pi^3}{\lambda_0^2} c_2 N \frac{\varepsilon + 2}{3} = \frac{4\pi^3}{3\lambda_0^2} \sum_j \frac{(\mathfrak{L}^j, \mathfrak{M}^j)}{\omega_j^2 - \omega^2} \cdot N \frac{\varepsilon + 2}{3} \tag{26}$$

(25) ist die bekannte Lorentz-Lorenzsche Gleichung; sie läßt den Brechungsexponenten in seiner Abhängigkeit von der Dichte und, auf Mischungen und Lösungen angewandt, als Funktion der Zusammensetzung berechnen, wenn man im letzteren Falle rechts anstatt eines Terms die Summe der auf die einzelnen Komponenten der Mischung oder Lösung bezüglichen Glieder setzt.

Die gleiche Bedeutung für die Drehung der Polarisationsebene kommt (26) zu. Born [l. c., Formel (71)] hat dagegen den Faktor $\left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2$ anstatt $\frac{\varepsilon + 2}{3}$.

Während nun (25) für Rohrzuckerlösungen z. B. ausgezeichnet gilt, läßt sich das von (26) nicht sagen. Es sollte nämlich die spezifische Drehung mit der Konzentration wachsen, da der Brechungsexponent der Lösung $\sqrt{\varepsilon}$ mit wachsendem Zuckergehalt zunimmt. Das ist aber nicht der Fall, wie sich aus der untenstehenden Tabelle ergibt, in der q die Volumenkonzentration in Prozenten, $[\alpha]$ die spezifische Drehung, $[\alpha_0]$ dieselbe für unendlich verdünnte Lösungen bedeutet.

q	$[\alpha]/[\alpha_0]$	
	beob.	ber.
0	1,0000	1,000
20	1,0012	1,021
45	0,9987	1,046
61,5	0,9947	1,064

Der beobachtete Wert ist aus der für $q < 65$ gültigen Interpolationsformel [1])

$$[\alpha] = 66{,}44 + 0{,}008\,70\, q - 0{,}000\,235\, q^2$$

1) Siehe z. B. F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys., 13. Aufl., S. 321.

berechnet, während den berechneten Werten die von Schönrock[1]) gemessenen Brechungsexponenten zugrunde gelegt worden sind.

Den Grund der Unstimmigkeit vermag ich bisher nicht anzugeben. Die Bornsche Formel würde natürlich noch viel schlechter stimmen. Den Beobachtungen würde die Formel (26) ohne den Faktor $\frac{\varepsilon + 2}{3}$ wesentlich besser gerecht werden, doch wäre die Fortlassung dieses Faktors theoretisch nicht begründet.

§ 3. Die Lichtzerstreuung. Um die Lichtzerstreuung zu ermitteln, müssen wir den Mittelwert $\overline{\mathfrak{p}^2} = \overline{(\mathfrak{p}^0 + \mathfrak{p}^1)^2}$ aus (4) und (10) berechnen. Wegen der Phasendifferenz $\frac{\pi}{2}$ zwischen $\mathfrak{p}^0$ un $\mathfrak{p}^1$, die in dem Faktor i in (10) zum Ausdruck kommt, gilt

$$\overline{\mathfrak{p}^2} = \overline{\mathfrak{p}^{(0)2}} + \overline{\mathfrak{p}^{(1)2}}. \tag{27}$$

Aus (4′) folgt[2])

$$\left.\begin{aligned}
\overline{\mathfrak{p}_x^{(0)^2}} &= \frac{1}{15}(g^2 - 3\,G)\;(\overline{\mathfrak{K}_y^2} + \overline{\mathfrak{K}_z^2}),\\
\overline{\mathfrak{p}_y^{(0)^2}} &= \frac{1}{15}(3\,g^2 - 4\,G)\;\overline{\mathfrak{K}_y^2} + \frac{1}{15}(g^2 - 3\,G)\,\overline{\mathfrak{K}_z^2},\\
\overline{\mathfrak{p}_z^{(0)^2}} &= \frac{1}{15}(g^2 - 3\,G)\;\overline{\mathfrak{K}_y^2} + \frac{1}{15}(3\,g^2 - 4\,G)\,\overline{\mathfrak{K}_z^2},
\end{aligned}\right\} \tag{28}$$

wo

$$\left.\begin{aligned}
g &= g_{11} + g_{22} + g_{33} = \sum_j \frac{\mathfrak{L}^{(j)2}}{\omega_j^2 - \omega^2},\\
G &= g_{22}\,g_{33} + g_{33}\,g_{11} + g_{11}\,g_{22} - (g_{23}^2 + g_{31}^2 + g_{12}^2)\\
&= \frac{1}{2}\sum_j \sum_{j'} \frac{[\mathfrak{L}^j_1\,\mathfrak{L}^{j'}]^2}{(\omega_j^2 - \omega^2)(\omega_{j'}^2 - \omega^2)}
\end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Invarianten der Form g_{ik} sind, und da

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P} = \left(1 + \frac{\varepsilon - 1}{3}\right)\mathfrak{E} = \frac{\varepsilon + 2}{3}\mathfrak{E},$$

so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned}
\overline{\mathfrak{p}_x^{(0)^2}} &= \frac{1}{15}\left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2 (g^2 - 3\,G)\;(\overline{\mathfrak{E}_y^2} + \overline{\mathfrak{E}_z^2}),\\
\overline{\mathfrak{p}_y^{(0)^2}} &= \frac{1}{15}\left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2 \left\{(3\,g^2 - 4\,G)\,\overline{\mathfrak{E}_y^2} + (g^2 - 3\,G)\,\overline{\mathfrak{E}_z^2}\right\},\\
\overline{\mathfrak{p}_z^{(0)^2}} &= \frac{1}{15}\left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2 \left\{(g^2 - 3\,G)\;\overline{\mathfrak{E}_y^2} + (3\,g^2 - 4\,G)\,\overline{\mathfrak{E}_z^2}\right\}.
\end{aligned}\right\} \tag{30}$$

---

[1]) O. Schönrock, ZS. d. Vereins d. deutsch. Zuckerindustrie (techn. Teil) **61**, 1911, S. 424; siehe auch die Tafeln von Landolt-Börnstein.

[2]) Siehe R. Gans, ZS. f. Phys. **17**, 354, Gl. (6), 1923.

In analoger Weise ermittelt man $\overline{\mathfrak{p}^{(1)2}}$. Wir übergehen die Rechnung und geben sofort das Endergebnis unter der Annahme, daß die Welle sich in der x-Richtung fortpflanzt. Es ist

$$\left.\begin{aligned}
\overline{\mathfrak{p}_x^{(1)2}} &= \left(\frac{2B+A}{105} + \frac{C_1}{120}\right)\left\{\overline{\left(\frac{\partial \mathfrak{K}_y}{\partial x}\right)^2} + \overline{\left(\frac{\partial \mathfrak{K}_z}{\partial x}\right)^2}\right\}, \\
\overline{\mathfrak{p}_y^{(1)2}} &= \left(\frac{2B+A}{105} + \frac{C_1}{120}\right)\overline{\left(\frac{\partial \mathfrak{K}_y}{\partial x}\right)^2} + \left(\frac{3B-2A}{105} + \frac{C_2}{120}\right)\overline{\left(\frac{\partial \mathfrak{K}_z}{\partial x}\right)^2}, \\
\overline{\mathfrak{p}_z^{(1)2}} &= \left(\frac{3B-2A}{105} + \frac{C_2}{120}\right)\overline{\left(\frac{\partial \mathfrak{K}_y}{\partial x}\right)^2} + \left(\frac{2B+A}{105} + \frac{C_1}{120}\right)\overline{\left(\frac{\partial \mathfrak{K}_z}{\partial x}\right)^2},
\end{aligned}\right\} \tag{31}$$

wo

$$\left.\begin{aligned}
A &= \sum_j \sum_{j'} \frac{(\mathfrak{L}_\xi^j \mathfrak{L}_\xi^{j'} a_1^j a_1^{j'} + \mathfrak{L}_\eta^j \mathfrak{L}_\eta^{j'} a_2^j a_2^{j'} + \mathfrak{L}_\zeta^j \mathfrak{L}_\zeta^{j'} a_3^j a_3^{j'}}{(\omega_j^2 - \omega^2)\,(\omega_{j'}^2 - \omega^2)}, \\
B &= \sum_j \sum_{j'} \frac{(\mathfrak{L}^j, \mathfrak{L}^{j'})\,(a_1^j a_1^{j'} + a_2^j a_2^{j'} + a_3^j a_3^{j'})}{(\omega_j^2 - \omega^2)\,(\omega_{j'}^2 - \omega^2)} \\
C_1 &= \sum_j \sum_{j'} \frac{4(\mathfrak{L}^j, \mathfrak{L}^{j'})(\mathfrak{M}^j, \mathfrak{M}^{j'}) - (\mathfrak{L}^j, \mathfrak{M}^j)(\mathfrak{L}^{j'}, \mathfrak{M}^{j'}) - (\mathfrak{L}^{j'}, \mathfrak{M}^j)(\mathfrak{L}^j, \mathfrak{M}^{j'})}{(\omega_j^2 - \omega^2)\,(\omega_{j'}^2 - \omega^2)}, \\
C_2 &= 2\sum_j \sum_{j'} \frac{(\mathfrak{L}^j, \mathfrak{L}^{j'})(\mathfrak{M}^j, \mathfrak{M}^{j'}) + (\mathfrak{L}^j, \mathfrak{M}^j)(\mathfrak{L}^{j'}, \mathfrak{M}^{j'}) + (\mathfrak{L}^{j'}, \mathfrak{M}^j)(\mathfrak{L}^j, \mathfrak{M}^{j'})}{(\omega_j^2 - \omega^2)\,(\omega_{j'}^2 - \omega^2)}.
\end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Hier sind a_1^j, a_2^j, a_3^j die Hauptwerte des symmetrischen Tensors a_{ik}^j, der durch (8) und (13) definiert ist, und ξ, η, ζ die Richtungen der Hauptachsen des a_{ik}^j-Ellipsoids, so daß $\mathfrak{S}_\xi^j = a_1^j \mathfrak{L}_\xi^j$, $\mathfrak{S}_\eta^j = a_2^j \mathfrak{L}_\eta^j$, $\mathfrak{S}_\zeta^j = a_3^j \mathfrak{S}_\zeta^j$ die Komponenten der vom Koordinatensystem unabhängigen linearen Vektorfunktion $\mathfrak{S}^j = (a_{ik}^j)\,\mathfrak{L}^j$ in Richtung der Hauptachsen bedeuten und somit A die invariante Form annimmt

$$A = \left(\sum_j \frac{\mathfrak{S}^j}{\omega_j^2 - \omega^2}\right)^2.$$

Desgleichen ist B invariant, weil $a_1^j a_1^{j'} + a_2^j a_2^{j'} + a_3^j a_3^{j'}$ die bilineare Simultaninvariante der Formen a_{ik}^j und $a_{ik}^{j'}$ ist, ausgedrückt in den Hauptwerten dieser beiden Tensoren.

Die gliedweise Invarianz von C_1 und C_2 ist ohne weiteres ersichtlich. Der in diesen Ausdrücken vorkommende Vektor $\mathfrak{M}^j$ ist durch (18) definiert.

Nach Lorentz [l. c., S. 214, Gleichung (112)] ist nun

$$\frac{\partial \mathfrak{K}_y}{\partial x} = \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial x} + \frac{4\pi}{5}\frac{\partial \mathfrak{P}_y}{\partial x},$$

oder, da mit genügender Genauigkeit $\mathfrak{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\mathfrak{E}$ ist,

$$\frac{\partial \mathfrak{K}_y}{\partial x} = \frac{\varepsilon + 4}{5}\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial x} = \frac{i\omega n}{c}\frac{\varepsilon + 4}{5}\mathfrak{E}_y \tag{33}$$

(n Brechungsexponent).

Somit wird schließlich

$$\left.\begin{aligned} \overline{\mathfrak{p}_x^2} &= J_1(\overline{\mathfrak{E}_y^2} + \overline{\mathfrak{E}_z^2}), \\ \overline{\mathfrak{p}_y^2} &= J_2\,\overline{\mathfrak{E}_y^2} + J_3\,\overline{\mathfrak{E}_z^2}, \\ \overline{\mathfrak{p}_z^2} &= J_3\,\overline{\mathfrak{E}_y^2} + J_2\,\overline{\mathfrak{E}_z^2}, \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

mit folgender Bedeutung der Invarianten J_1, J_2, J_3

$$\left.\begin{aligned} J_1 &= \left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 \frac{g^2 - 3G}{15} + \left(\frac{\varepsilon+4}{5}\right)^2 \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda_0^2}\left(\frac{2B + A}{105} + \frac{C_1}{120}\right), \\ J_2 &= \left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 \frac{3g^2 - 4G}{15} + \left(\frac{\varepsilon+4}{5}\right)^2 \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda_0^2}\left(\frac{2B + A}{105} + \frac{C_1}{120}\right), \\ J_3 &= \left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 \frac{g^2 - 3G}{15} + \left(\frac{\varepsilon+4}{5}\right)^2 \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda_0^2}\left(\frac{3B - 2A}{105} + \frac{C_2}{120}\right). \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

Aus der Brechung kann man $\sum_j \frac{\mathfrak{L}^{(j)2}}{\omega_j^2 - \omega^2}$, aus der Zirkularpolarisation $\sum_j \frac{(\mathfrak{L}^j, \mathfrak{M}^j)}{\omega_j^2 - \omega^2}$ und aus der Lichtzerstreuung J_1, J_2 und J_3 ermitteln. Dies sind die für die Lichtfortpflanzung und -zerstreuung charakteristischen Größen.

Angenähert wird man auf Grund der Beobachtungen die J in zwei Summanden zerlegen können, da der erste Summand nur geringe Dispersion hat, während der zweite dem Quadrat der Wellenlänge umgekehrt proportional ist. Hierüber werden am hiesigen Institut Messungen angestellt, die ich bald der Öffentlichkeit übergeben zu können hoffe.

La Plata, Instituts de Física, 1. Juni 1924.

Über
Absorption und Dispersion in Bohrs Quantentheorie.

Von **Richard Becker** in Berlin-Grunewald.

(Eingegangen am 21. Juli 1924.)

Im Anschluß an die neue Fassung der Quantentheorie von Bohr, Kramers und Slater wird versucht, die Reaktion eines Quantenatoms auf eine auffallende Lichtwelle durch detaillierte Angabe der von ihm ausgehenden Kugelwelle zu beschreiben. Man erhält so eine Kontinuität zwischen den Erscheinungen der Dispersion und Absorption von derselben Art, wie sie von der klassischen Theorie mit Hilfe elastisch gebundener Elektronen geliefert wurde. Speziell gelingt es, auf diese Weise die Dispersionsgleichungen von Ladenburg und Kramers abzuleiten, deren Gültigkeit jedoch beschränkt wird auf solche Linien, deren Breite groß ist im Vergleich zu der durch die klassische Strahlungsdämpfung bedingten Breite.

Für eine einheitliche Behandlung von Dispersion, Zerstreuung und Absorption, wie sie in so erfolgreicher Weise von der klassischen Elektronentheorie geleistet wurde, bot die Quantentheorie bis vor kurzem keine Möglichkeit. Absorption einerseits und Zerstreuung andererseits erschienen hier als prinzipiell verschiedene Dinge, wie das besonders deutlich zum Ausdruck kommt in den wichtigen Untersuchungen von Ladenburg[1]) über die Dispersionserscheinungen in der Quantentheorie. Hier wird die Dispersion ganz im Sinne der klassischen Theorie gedeutet durch Kugelwellen, die das Atom unter der Einwirkung einer einfallenden Strahlung erzeugt, während das gleiche Atom außerdem fähig ist zur quantenhaften Absorption von Licht, dessen Farbe ν mit einer Absorptionslinie übereinstimmt. Dabei wird der Strahlung in sprunghafter Weise die Energie $h\nu$ (und der Impuls $h\nu/c$) entzogen. Jeder Versuch, auch in der Quantentheorie zu der eingangs erwähnten Einheitlichkeit der klassischen Optik zu gelangen, erschien fast aussichtslos nach Einsteins bekannten Untersuchungen, welche schließlich zur Lichtquantenhypothese und zur Nadelstrahlung führten. Nach den Ergebnissen Einsteins, denen als Voraussetzung insbesondere die Existenz eines thermischen Gleichgewichts und die Gültigkeit des Energie-Impulssatzes zugrunde lag, schien der Schluß unvermeidlich, daß Licht bei Wechselwirkung mit Materie sich immer so verhält, als wenn es aus einzelnen „Lichtquanten“ der Größe $h\nu$ und der Masse $h\nu/c^2$ bestände. Dieser

[1]) Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921, sowie Ladenburg und Minkowski, ebenda **6**, 153, 1921, und Ladenburg und Reiche, Naturwissensch. **11**, 584, 1923.

Schluß macht natürlich eine einfache Deutung aller bisher aus der Wellentheorie des Lichtes abgeleiteten Phänomene unmöglich.

Einen Weg zur Überwindung dieser in der Lichtquantentheorie liegenden Schwierigkeit haben nun neuerdings Bohr, Kramers und Slater[1]) gewiesen. Dieser Weg bietet sich sinnfällig dar, sobald man Einsteins Resultate dahin zusammenfaßt, daß der Energie-Impulssatz einerseits und die Wellentheorie des Lichtes andererseits nicht miteinander verträglich sind, und sich dann fragt, welcher dieser beiden Sätze in der experimentellen Erfahrung die stärkere Stütze findet. Die Antwort auf diese Frage kann kaum zweifelhaft sein: Hinsichtlich des Energieaustausches zwischen einzelnen Atomen und der Strahlung (nur um solche Prozesse handelt es sich hier) liegen experimentelle Erfahrungen überhaupt nicht vor, so daß hier den Messungen durch eine statistische Erhaltung von Energie und Impuls (bei Mittelung über viele Atome) vollauf genügt werden kann. Dagegen hat sich die Wellentheorie des Lichtes bisher bei der Deutung der meisten optischen Erscheinungen als unentbehrlich erwiesen. Dementsprechend besteht ein wesentlicher Punkt der neuen Theorie von Bohr, Kramers und Slater in der Annahme, daß ein Quantenatom fähig ist, vermittelst „virtueller Oszillatoren“ [2]) dauernd Strahlung zu emittieren bzw. zu absorbieren, ohne daß damit eine Änderung von Energie und Impuls des Atoms verknüpft wäre. Die Strahlung erzeugt in den Atomen lediglich eine Wahrscheinlichkeit für Energie-Impulssprünge vom Betrage $h\nu$ und $h\nu/c$. Die Sprünge selbst erfolgen demnach rein nach Gesetzen des Zufalls und haben auf die Strahlung keine andere Wirkung, als daß gleichzeitig mit dem Sprung gewisse virtuelle Oszillatoren verschwinden und dafür andere in Wirksamkeit treten. Der „virtuelle“ Charakter nicht nur der Oszillatoren, sondern auch der Strahlung, auf dessen Betonung die Autoren besonderes Gewicht legen, ist dadurch begründet, daß grundsätzlich nur die in den Atomen erfolgenden Quantensprünge der Beobachtung zugänglich sind. Die Fähigkeit zur Erzeugung einer Wahrscheinlichkeit für das Auftreten dieser Sprünge ist — im Sinne des Experiments — die einzige „wirkliche“ Eigenschaft von Strahlung und Oszillatoren. Die in logischer Beziehung

[1]) Bohr, Kramers und Slater, ZS. f. Phys. **24**, 69, 1924. Englische Übersetzung Phil. Mag. **47**, 785, 1924. Bereits vorher hat Mie, Ann. d. Phys. **73**, 195, 1923, Anschauungen entwickelt, welche mit der Theorie der genannten Autoren wesentliche Züge gemein hat.

[2]) Diese virtuellen Oszillatoren sind wesentlich identisch mit den bereits vorher von Ladenburg und Reiche eingeführten „Ersatzoszillatoren“.

bewundernswerte Sauberkeit dieses Vorgehens bedingt für den auf praktische Erfolge abzielenden Forscher den Nachteil der Unanschaulichkeit, indem sie dem menschlichen Bedürfnis nach Bildern und Gleichnissen nicht gerecht wird.

In der Entwicklung der Vorstellung vom elektromagnetischen Feld von Faraday bis Heinrich Hertz hat die Geschichte der Physik ein wichtiges Beispiel dafür aufzuweisen, wie eine zunächst rein fiktive Größe in dem Weltbild der betreffenden Forscher eine immer stärkere Realität gewann, bis gelegentlich die Neigung entstand, das Feld überhaupt für das einzig Reale zu halten. Eine Realität im Sinne des Experimentators kommt dem elektromagnetischen Felde der klassischen Theorie allerdings insofern zu, als alle Aussagen darüber grundsätzlich mit Hilfe eines geeigneten Probekörpers der Nachprüfung fähig sind. Dagegen haben die Postulate der Quantentheorie in ihrer gegenwärtigen Form zur Folge, daß hier ein entsprechender Probekörper (auch für ein Gedankenexperiment) nicht angegeben werden kann.

Man muß sich über diesen Umstand klar sein, wenn trotzdem im folgenden versucht werden soll, der Strahlung, solange sie nicht mit Materie in Wechselwirkung steht, alle Eigenschaften beizulegen, welche ihr in der Maxwellschen Theorie zukommen. Diese Auffassung erscheint besonders naturgemäß im Hinblick auf die Alternative, welche oben an die Einsteinschen Arbeiten geknüpft wurde, und welche doch historisch überhaupt die Veranlassung gab, die strenge Gültigkeit der Maxwellschen Gleichungen auch im Vakuum anzuzweifeln. Wenn man durch den Verzicht auf den Energie-Impulssatz den Zwang zur Lichtquantenhypothese beseitigt hat, dürfte es methodisch ratsam sein, nunmehr zunächst zu versuchen, ob man jetzt der Erfahrung vollkommen dadurch gerecht werden kann, daß man der Strahlung, solange sie sich im reinem Vakuum befindet, alle von der Maxwellschen Theorie geforderten Eigenschaften zuschreibt. Solange detaillierte Aussagen über die Wechselwirkung dieses Feldes mit den Atomen nicht gemacht werden können, kommen natürlich lediglich Zweckmäßigkeitsgründe für ein solches Vorgehen in Frage.

Im folgenden soll versucht werden, dieses Bild im einzelnen durchzuführen für die Absorption und Dispersion von Gasatomen im optischen Gebiet. Beim optischen Verhalten der Atome werden sich wegen der relativ großen Masse der Atome die Impulssprünge nicht bemerkbar machen. Wir beschränken uns daher bei Betrachtung der statistischen Energie-Impulserhaltung auf die Energie allein und kommen dann zu

folgender Formulierung des Energiesatzes hinsichtlich eines einzelnen Atoms:

Wir denken uns um das Atom herum eine überall im Vakuum liegende Kugelfläche gelegt und ermitteln den in einer Zeit dt durch diese Fläche von innen nach außen hindurchtretenden und in den Frequenzbereich ν bis $\nu + d\nu$ fallenden Poyntingschen Energiefluß $S(\nu)\,d\nu\,dt$. Dann besteht eine Wahrscheinlichkeit

$$dW = \frac{S(\nu)}{h\nu}\,d\nu\,dt \qquad (1)$$

dafür, daß das Atom im Zeitelement dt einen Energiesprung ausführt, dessen Größe $E_2 - E_1$ zwischen $h\nu$ und $h(\nu + d\nu)$ liegt. Der Sprung erfolgt bei positivem S im Sinne abnehmender, bei negativem S im Sinne zunehmender Energie des Atoms. Bei langer Beobachtungszeit oder bei Anwesenheit sehr vieler Atome werden somit die Sprünge den Energiefluß durch die gedachte, überall im Vakuum liegende Hülle im Durchschnitt kompensieren.

Zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Atomen und Strahlung werden wir somit versuchen, detaillierte Angaben zu machen über die Beschaffenheit der von den Atomen ausgehenden Wellenstrahlung und die Absorption und Emission ermitteln durch Berechnung des erwähnten Poyntingschen Energieflusses. Nach den Erfolgen des Korrespondenzprinzips darf man erwarten, daß die Symmetrieverhältnisse der gesuchten Wellenstrahlung sehr nahe übereinstimmen werden mit denen der Kugelwellen, welche von elastisch gebundenen Elektronen nach der klassischen Theorie erzeugt werden.

Eine derartige Auffassung ist nicht verträglich mit einer absolut scharfen Festlegung der Energiewerte der stationären Zustände[1]. Will man die in der klassischen Theorie vorhandene Kontinuität zwischen Absorption und Streuung auch in der Quantentheorie wieder herstellen, so muß auch Strahlung absorbiert werden können, deren Farbe ν ein wenig von der durch $E_2 - E_1 = h\nu_0$ gegebenen Lage des Absorptionsmaximums abweicht. Nach dem Postulat (1) muß aber einer endlichen Ausdehnung der Absorptionslinie auch eine endliche Breite der Energieniveaus E entsprechen, in dem Sinne, daß zwar jedem Atom in jedem Augenblick eine ganz bestimmte Energie E zukommt, daß jedoch die

[1] Bohr weist auf Grund viel allgemeinerer Überlegungen wiederholt darauf hin, daß die in der Spektroskopie übliche scharfe Festlegung der Termwerte nur als erste Näherung anzusehen ist.

möglichen Werte von E die Umgebung gewisser Werte E_1, E_2, ... dicht erfüllen. Eine notwendige Vorbedingung[1]) für die Durchführung der oben dargelegten Auffassung ist somit die Ausdehnung von Einsteins bekannter Gleichgewichtsbetrachtung auf den Fall, daß die Energie der stationären Zustände in diesem Sinne „unscharf" ist.

Das Strahlungsgleichgewicht bei unscharfen Energieniveaus. Wir betrachten ein Atom, welches zweier ausgezeichneter Zustände E_1 und E_2 $[E_2 > E_1]$ fähig ist, und nehmen an, daß im thermischen Gleichgewicht alle möglichen Energien $E_1 + \eta_1$ und $E_2 + \eta_2$ vorkommen, derart, daß die Anzahl der Atome mit einer Energie zwischen $E_1 + \eta_1$ und $E_1 + \eta_1 + d\eta_1$ gegeben ist durch

$$N_1 d\eta_1 = K . e^{-\frac{E_1 + \eta_1}{kT}} g_1(\eta_1) d\eta_1 \tag{2}$$

und entsprechend

$$N_2 d\eta_2 = K . e^{-\frac{E_2 + \eta_2}{kT}} g_2(\eta_2) d\eta_2. \tag{3}$$

Die Gewichtsfunktionen g_1 und g_2 kennzeichnen die Verteilung der Atome um die Hauptwerte E_1 und E_2. Wir werden weiterhin die Annahme einführen, daß g_1 und g_2 für den Wert Null ihres Arguments ein so steiles Maximum besitzen, daß für alle praktisch ins Gewicht fallenden Werte von g_1 und g_2

$$\eta_1 \text{ und } \eta_2 \text{ klein gegen } E_2 - E_1 \tag{4}$$

sind. Die Konstante K soll so gewählt sein, daß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g_1(\eta_1) d\eta_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} g_2(\eta_2) d\eta_2 = 1 \tag{4a}$$

wird.

Die statistischen Gewichte der Zustände haben wir damit gleich 1 gesetzt. (Allgemeiner könnte man statt dessen die in (4a) stehenden Integrale gleich p_1 bzw. p_2 setzen.) Wir bezeichnen mit

$$\nu_{12} = \frac{1}{h}(E_2 - E_1 + \eta_2 - \eta_1) = \nu_0 + \frac{\eta_2 - \eta_1}{h} \tag{5}$$

die Frequenz der Strahlung, welche Übergänge zwischen einem η_1- und einem η_2-Zustand zu induzieren imstande ist. Entsprechend sei

$$\nu_{10} = \frac{1}{h}(E_2 - E_1 - \eta_1); \ \nu_{02} = \frac{1}{h}(E_2 - E_1 + \eta_2); \ \nu_0 = \frac{1}{h}(E_2 - E_1). \tag{5a}$$

Ferner benutzen wir die Frequenzbereiche

$$d\nu_1 = \frac{1}{h} d\eta_1 \quad \text{und} \quad d\nu_2 = \frac{1}{h} d\eta_2. \tag{6}$$

---

[1]) Auf diesen Umstand wurde ich zuerst durch eine mündliche Bemerkung von Herrn Professor v. Laue hingewiesen.

Durch Strahlung aus dem Bereich ν_{12}, $d\nu_2$ werden z. B. in einem η_1-Atom solche Sprünge induziert, daß es nachher eine zwischen $E_2 + \eta_2$ und $E_2 + \eta_2 + d\eta_2$ liegende Energie besitzt. Bedeutet $\varrho(\nu)\,d\nu$ die Energiedichte der Hohlraumstrahlung zwischen ν und $\nu + d\nu$, so führen wir noch folgende Bezeichnungen ein:

$$B\overset{\eta_2}{\underset{\eta_1}{\uparrow}} \varrho(\nu_{12})\, d\nu_2\, dt \tag{7a}$$

sei die Energie, welche in der Zeit dt von einem Atom im Zustand η_1 aus dem Bereich ν_{12}, $d\nu_2$ absorbiert wird;

$$B\overset{\eta_1}{\underset{\eta_2}{\uparrow}} \varrho(\nu_{12})\, d\nu_1\, dt \tag{7b}$$

die Energie, welche ein Atom im Zustand η_2 unter der Einwirkung der Strahlung ϱ in den Frequenzbereich ν_{12}, $d\nu_1$ emittiert (negative Einstrahlung);

$$A\overset{\eta_1}{\underset{\eta_2}{\uparrow}} d\nu_1\, dt \tag{7c}$$

dagegen die Energiemenge, welche das gleiche Atom außerdem spontan in den gleichen Frequenzbereich emittiert.

Im Sinne der Theorie von Bohr, Kramers und Slater stellen wir uns vor, daß alle diese Absorptionen und Emissionen durchaus kontinuierlich erfolgen, ohne daß der Bewegungszustand des Atoms sich merklich dabei ändert. Jedoch ist die Gültigkeit der rein statistischen Betrachtungen [bis zur Gleichung (13)] natürlich von dieser speziellen Auffassung unabhängig.

Die pro Sekunde erfolgende Anzahl der Sprünge von Atomen aus dem Bereich $E_1 + \eta_1$ bis $E_1 + \eta_1 + d\eta_1$ in den Bereich $E_2 + \eta_2$ bis $E_2 + \eta_2 + d\eta_2$ ist nun (bis auf den Faktor $h\nu_{12}$) nach dem Grundpostulat (1) sowie nach (2) und (7a) gegeben durch

$$K \cdot e^{-\frac{E_1 + \eta_1}{kT}} g_1(\eta_1)\, d\eta_1 \cdot B\overset{\eta_2}{\underset{\eta_1}{\uparrow}} \cdot \varrho(\nu_{12})\, d\eta_2,$$

dagegen die Zahl der umgekehrten Sprünge durch

$$K e^{-\frac{E_2 + \eta_2}{kT}} \cdot g_2(\eta_2)\, d\eta_2 \left[B\overset{\eta_1}{\underset{\eta_2}{\uparrow}} \varrho(\nu_{12}) + A\overset{\eta_1}{\underset{\eta_2}{\uparrow}}\right] d\nu_1.$$

Im statistischen Gleichgewicht müssen beide Ausdrücke einander gleich sein. Setzt man für $\varrho(\nu)$ die Plancksche Formel, so folgt in bekannter Weise

$$g_1(\eta_1) \cdot B\overset{\eta_2}{\underset{\eta_1}{\uparrow}} = g_2(\eta_2) \cdot B\overset{\eta_1}{\underset{\eta_2}{\uparrow}} \tag{8}$$

und

$$A\overset{\eta_1}{\underset{\eta_2}{\uparrow}} = B\overset{\eta_1}{\underset{\eta_2}{\uparrow}} \cdot \frac{8\pi h \nu_{12}^3}{c} = \frac{g_1(\eta_1)}{g_2(\eta_2)} \cdot B\overset{\eta_2}{\underset{\eta_1}{\uparrow}} \frac{8\pi h \nu_{12}^3}{c}. \tag{9}$$

Diese Beziehungen nehmen eine besonders einfache Gestalt an, wenn man annimmt, daß $B_{\eta_1}^{\uparrow\eta_2}$ nur von η_2 und $B_{\eta_2}^{\uparrow\eta_1}$ nur von η_1 abhängt. Alsdann erhält man nämlich unter Einführung einer von η_1 und η_2 unabhängigen Größe B

$$B_{\eta_1}^{\uparrow\eta_2} = h B g_2(\eta_2) \quad \text{und} \quad B_{\eta_2}^{\uparrow\eta_1} = h B g_1(\eta_1), \tag{10}$$

sowie

$$A_{\eta_2}^{\uparrow\eta_1} = h B g_1(\eta_1) \cdot \frac{8 \pi h \nu_{12}^3}{c}. \tag{11}$$

Diese Vereinfachung läßt sich thermodynamisch sicher nicht begründen, da (8) und (9) für die Erhaltung des Gleichgewichts ausreichend sind. Für ihre Annahme bei nicht zu großer Unschärfe des Niveaus können naheliegende Plausibilitätsgründe vorgebracht werden sowie der Umstand, daß die Betrachtungen des nächsten Abschnitts gerade auf Beziehungen der Form (10) und (11) führen werden [1]). Für die sekundliche Energieabsorption eines einzelnen η_1-Atoms folgt wegen (4) aus (10):

$$\int_0^\infty B_{\eta_1}^{\uparrow\eta_2} \varrho(\nu_{12}) \, d\nu_2 = B \int_{-\infty}^{+\infty} \varrho(\nu_{12}) \cdot g_2(\eta_2) \, d\eta_2 = B \varrho(\nu_{10})$$

und für die durchschnittliche Absorption eines „bei E_1“ liegenden Atoms

$$\int_{-\infty}^{+\infty} B \varrho(\nu_{10}) g_1(\eta_1) \, d\eta_1 = B \cdot \varrho(\nu_0). \tag{12}$$

Entsprechend kommt für die durchschnittliche spontane Emission eines „bei E_2“ liegenden Atoms die bekannte Beziehung

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\eta_2) \, d\eta_2 \int_0^\infty A_{\eta_2}^{\uparrow\eta_1} \, d\nu_1 = B \cdot \frac{8 \pi h \nu_0^3}{c}. \tag{13}$$

Die Größen $\frac{A}{h\nu_0}$ und $\frac{B \cdot \varrho(\nu_0)}{h\nu_0}$ sind offenbar identisch mit den aus der Einsteinschen Theorie bekannten Übergangswahrscheinlichkeiten.

Wechselwirkung zwischen Quantenatomen und Strahlung. In der klassischen Physik denkt man sich eine Kugelwelle erzeugt durch einen harmonisch schwingenden Oszillator. Erfolgen dessen Schwingungen etwa parallel der z-Achse so, daß sein Moment gegeben ist durch

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{z}_0 \cdot P \sin(\omega t - \delta), \tag{14}$$

[1]) Vgl. etwa Gleichung (27) sowie die dort beigefügte Anmerkung.

so wird er zum Ursprung einer Kugelwelle, deren elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ und magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}$ am Endpunkt eines Vektors $\mathfrak{r}$ gegeben sind durch

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{E} &= -\frac{\omega^2 P}{c^2 r}\left[\mathfrak{r}_0\left[\mathfrak{r}_0\,\mathfrak{z}_0\right]\right]\sin\left[\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)-\delta\right],\\ \mathfrak{H} &= \frac{\omega^2 P}{c^2 r}\left[\mathfrak{r}_0\,\mathfrak{z}_0\right]\sin\left[\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)-\delta\right].\end{aligned}\right\} \tag{15}$$

$\mathfrak{r}_0$, $\mathfrak{z}_0$ sowie später $\mathfrak{x}_0$, $\mathfrak{y}_0$ sind Einheitsvektoren in den Richtungen $\mathfrak{r}, z, x, y$.

Wir nehmen nun an, daß auch ein Quantenatom imstande ist, Kugelwellen vom Typus (15) zu erzeugen, die wir der Kürze halber als „Kugelwelle $\mathfrak{P}$" bezeichnen, ohne damit über den Mechanismus ihrer Entstehung irgend etwas auszusagen.

Fällt auf ein elastisch gebundenes Elektron (Ladung ε und Masse μ) mit der Eigenschwingung ω_e eine ebene, parallel zu z polarisierte und nach x fortschreitende Welle

$$\left.\begin{aligned}\mathbf{E} &= \mathfrak{z}_0\,.\,E\sin\left[\omega\left(t-\frac{x}{c}\right)\right]\\ \mathbf{H} &= \left[\mathfrak{x}_0\cdot\mathfrak{z}_0\right].\,E\sin\left[\omega\left(t-\frac{x}{c}\right)\right],\end{aligned}\right\} \tag{16}$$

so wird es nach der klassischen Theorie zum Ursprung einer Kugelwelle (14), wobei Amplitüde P und Phase δ gegeben sind durch

$$\left.\begin{aligned}P &= \frac{\varepsilon^2 E}{\sqrt{\mu^2(\omega^2-\omega_e^2)^2+g_0^2\,\omega^2}}\\ \sin\delta &= \frac{g_0\,\omega}{\sqrt{\mu^2(\omega^2-\omega_e^2)^2+g_0^2\,\omega^2}},\end{aligned}\right\} \tag{17}$$

wo g_0 gegeben ist durch die klassische Strahlungsdämpfung

$$g_0 = \frac{2}{3}\frac{\varepsilon^2\,\omega^2}{c^3}. \tag{18}$$

Die durch die Kugelwelle (17) zerstreute Energie ist genau gleich derjenigen, welche der Welle (16) entzogen wird, so daß eine Energieabsorption nicht erfolgt.

Wir versuchen nun, das Verhalten eines Quantenatoms zu charakterisieren durch die Aussage, daß es unter der Einwirkung der Welle (16) anstatt der Kugelwelle (17) eine andere entsendet, die gekennzeichnet ist durch

$$\left.\begin{aligned}P &= \frac{\alpha\,.\,\varepsilon^2 E}{\sqrt{\mu^2(\omega^2-\omega_e^2)^2+f^2\cdot g_0^2\,\omega^2}}\\ \sin\delta &= \frac{f\cdot g_0\,\omega}{\sqrt{\mu^2(\omega^2-\omega_e^2)^2+f^2\,g_0^2\,\omega^2}},\end{aligned}\right\} \tag{19}$$

wo α und f vorerst beliebige Funktionen von ω und ω_e sein können. Für $\alpha = 1$ und $f = 1$ wird (19) mit (17) identisch. ω_e ist die Eigenschwingung des virtuellen Quantenoszillators. Wir müssen nun ermitteln, welcher Energiebetrag vermittelst der Kugelwelle (19) von unserem Quantenatom wirklich absorbiert wird. Dazu hat man den Energiefluß

$$S = \int \mathfrak{S}_n \, do = \frac{c}{4\pi} \int [\mathfrak{E} + \mathbf{E}, \mathfrak{H} + \mathbf{H}]_n \, do \tag{20}$$

durch eine das Atom umschließende Kugelfläche zu berechnen. Von den vier Summanden, aus denen der Integrand besteht, gibt $[\mathbf{E}\,\mathbf{H}]$ natürlich keinen Beitrag zu S. Die anderen Summanden ergeben [1])

$$\left.\begin{aligned} S_1 &= \frac{c}{4\pi} \int [\mathfrak{E}\mathfrak{H}]_n \, do = \frac{1}{3} \frac{P^2 \omega^4}{c^3} \\ - S_2 &= \frac{c}{4\pi} \int ([\mathfrak{E}\mathbf{H}]_n + [\mathbf{E}\mathfrak{H}]_n) \, do = - \frac{\omega E P}{2} \sin \delta. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

S_2 ist die dem einfallenden Strahl entzogene Energie, S_1 dagegen die durch die Kugelwelle zerstreute Energie.

Die sekundlich wirklich absorbierte Energie ist demnach

$$- S = S_2 - S_1 = \frac{\omega E P}{2} \sin \delta - \frac{1}{3} \frac{P^2 \omega^4}{c^3},$$

also mit den Werten (19) für P und δ und (18) für g_0:

$$W_{\text{abs.}} = E^2 \cdot \frac{\varepsilon^4}{3 c^3} \cdot \frac{\omega^4}{\mu^2 (\omega^2 - \omega_e^2)^2 + f^2 g_0^2 \omega^2} \alpha (f - \alpha). \tag{22}$$

Wirkt auf das Quantenatom anstatt der Welle (16) eine ungeordnete allseitige Strahlung von der Energiedichte $\varrho(\nu)\, d\nu$, so erhält man die einem solchen Strahlungsfeld entzogene Energie aus (22), indem man darin E^2 durch $\frac{8\pi}{3} \varrho(\nu)\, d\nu$ ersetzt [2]). Schreibt man außerdem anstatt ω

---

[1]) S_1 wird z. B. auch bei Sommerfeld, Atombau, 3. Aufl., S. 648 aus dem Poyntingschen Satz hergeleitet. S_2 erhält man am einfachsten aus der Bemerkung, daß es gleich derjenigen Arbeit sein muß, welche auf Grund der klassischen Theorie von der Welle (16) an einem nach Gleichung (14) bewegten Oszillator geleistet werden würde. Also

$$\begin{aligned} S_2 &= \overline{(\mathbf{E}\,\dot{\mathfrak{P}})} = E P \omega \overline{\cos(\omega t - \delta) \, . \sin \omega t} \\ &= E P \omega [\cos \delta \, . \overline{\cos \omega t \sin \omega t} + \sin \delta \, . \overline{\sin^2 \omega t}] = E \cdot P \cdot \omega \cdot \frac{\sin \delta}{2}, \end{aligned}$$

wie (21) behauptet. Die wirkliche Ausrechnung des Oberflächenintegrals wird im Anhang durchgeführt und gibt natürlich das gleiche Resultat.

[2]) Z. B. Planck, Wärmestrahlung, 4. Aufl., S. 104 ff.

und ω_e $2\pi\nu$ und $2\pi\nu_e$, so wird die von dem Quantenatom der Strahlung im Frequenzbereich ν bis $\nu + d\nu$ entzogene Energie

$$B(\nu)\cdot\varrho(\nu)d\nu = \varrho(\nu)d\nu\cdot\frac{8\pi}{9}\frac{\varepsilon^4}{c^3\cdot\mu^2}\cdot\frac{\nu^4}{(\nu^2-\nu_e^2)^2+(2f')^2\cdot\nu^6}\alpha(f-\alpha). \quad (23)$$

Dabei wurde im Nenner die Abkürzung eingeführt:

$$f' = f\cdot\frac{2\pi\varepsilon^2}{3\mu c^3}. \quad (24)$$

Die in (23) gegebene Größe $B(\nu)$ wird identisch mit dem in (7a) eingeführten $B_{\eta_1}^{\eta_2}{\uparrow}$, wenn man darin

$$\nu \text{ durch } \nu_{12} = \nu_0 + \frac{\eta_2-\eta_1}{h} \quad\text{und}\quad \nu_e \text{ durch } \nu_{10} = \nu_0 - \frac{\eta_1}{h}$$

ersetzt. Die auf den „unteren" Quantenzustand bezüglichen Größen α und f nennen wir α_1 und f_1. Das Verhalten im „oberen" Zustand werden wir entsprechend durch α_2 und f_2 kennzeichnen.

Nach der Voraussetzung (4) kann man im Gebiet merklicher Absorption mit einer in der Dispersionstheorie üblichen Näherung schreiben

$$\left.\begin{aligned}\frac{\nu^4}{(\nu^2-\nu_e^2)^2+(2f')^2\cdot\nu^6} &\simeq \frac{{\nu_0}^4}{\left(\frac{\eta_2}{h}\right)^2\cdot(2\nu_0)^2+(2f')^2\,{\nu_0}^6}\\ &= \frac{\pi\cdot h}{4f'}\cdot\frac{1}{\pi}\,\frac{hf'{\nu_0}^2}{{\eta_2}^2+(hf'{\nu_0}^2)^2}.\end{aligned}\right\} \quad (25)$$

Setzt man diesen Näherungswert in (23), bezeichnet ferner

$$\frac{1}{\pi}\,\frac{hf_1'{\nu_0}^2}{{\eta_2}^2+(hf_1'{\nu_0}^2)^2} = g_2(\eta_2) \quad (26)$$

und ersetzt im übrigen f_1' durch seinen Wert (24), so wird einfach

$$B_{\eta_1}^{\eta_2}{\uparrow} = \frac{\pi}{3}\,\frac{\varepsilon^2 h}{\mu}\,g_2(\eta_2)\,\alpha_1\left(1-\frac{\alpha_1}{f_1}\right). \quad (27)$$

Wenn nun α_1 und f_1 in der Umgebung der Linie als Konstante angesehen werden können, so hängt $B_{\eta_1}^{\eta_2}{\uparrow}$ tatsächlich nur von η_2 ab, wie es zur Gültigkeit von (10) erforderlich war. Dann gibt auch (26) wirklich die Gewichtsfunktion in der Umgebung E_2. Indem wir im folgenden α_1 und f_1 (mit der sogleich zu erwähnenden Einschränkung für extrem große ν) als konstant ansehen, nehmen wir also an, daß $g_2(\eta_2)$ sich in der Umgebung von $\eta_2 = 0$ mit hinreichender Genauigkeit durch einen

Ausdruck der Form (26) wiedergeben läßt[1]). In diesem Falle gibt (27) zusammen mit (10) und (13) sofort

$$B = \frac{\pi}{3}\,\frac{\varepsilon^2}{\mu}\,\alpha_1\left(1 - \frac{\alpha_1}{f_1}\right) \tag{28}$$

und[2]) für die sekundliche Energieemission im „oberen" Quantenzustand

$$A = \frac{8\pi h \nu_0^3}{c}\cdot B = h\nu_0\cdot\frac{8\pi^2\varepsilon^2\nu_0^2}{3\mu c}\,\alpha_1\left(1 - \frac{\alpha_1}{f_1}\right). \tag{29}$$

Mit der Abkürzung

$$\varphi_{\nu_0} = \frac{A}{h\nu_0}\cdot\frac{3\mu c}{8\pi^2\varepsilon^2\nu_0^2} \tag{29a}$$

lautet (29) auch

$$\alpha_1\left(1 - \frac{\alpha_1}{f_1}\right) = \varphi_{\nu_0}. \tag{30}$$

φ_{ν_0} ist das Produkt aus zwei wohlbekannten Größen, nämlich der Einsteinschen Übergangswahrscheinlichkeit $\frac{A}{h\nu_0}$ und der Zeit $\tau_{\nu_0} = \frac{3\mu c}{8\pi^2\varepsilon^2\nu_0^2}$, innerhalb welcher nach der klassischen Theorie die Energie eines frei ausstrahlenden Resonators infolge der Strahlungsdämpfung auf den $e$ten Teil sinkt[3]). Durch (30) werden die in (19) eingeführten und im Sinne von Bohr, Kramers und Slater „virtuellen" Größen α und f in Beziehung gebracht zu der realen, beobachtbaren Übergangswahrscheinlichkeit $A/h\nu_0$.

Wir haben jetzt noch anzugeben, in welcher Weise ein im „oberen" Quantenzustand, etwa $E_2 + \eta_2$, befindliches Atom auf die einfallende Welle (16) reagiert. Diese Reaktion wird ebenfalls in der Emission einer Kugelwelle vom Typus (15), nur werden an die Stelle von Ampli-

---

[1]) Es ist ein für das ganze hier entworfene Bild charakteristischer Zug, daß nach (26) die „Dämpfungsbreite" f_1' der von einem in einem unteren Quantenzustand η_1 befindlichen Atom absorbierten Linie gegeben ist durch die „Streubreite" der Energiewerte $E_2 + \eta_2$ des oberen Zustands.

[2]) Versucht man A in strenger Weise, d. h. ohne Benutzung der Näherung (25) zu berechnen, so bemerkt man, daß der Integrand für sehr große ν über alle Grenzen wächst. Man erhält nur dann einen endlichen Wert für A, wenn man annimmt, daß für sehr große ν die Größe α_1 verschwindet, und zwar mindestens wie $1/\nu^3$. Das ist qualitativ in Übereinstimmung mit der geringen Streuung von γ- und harter Röntgenstrahlung. Jedoch muß betont werden, daß das Gebiet extrem großer ν durch die Ansätze der vorliegenden Arbeit grundsätzlich ausgeschlossen wird, weil hier die Impulssprünge nicht mehr vernachlässigt werden dürfen.

[3]) Die Größe φ_{ν_0} des Textes wird bei Ladenburg-Reiche sowie bei Kramers mit f bezeichnet.

tüdenfaktor α_1 und Dämpfungsfaktor f_1 jetzt irgendwelche andere treten, die wir α_2 und f_2 nennen. An Stelle von (27) erhält man dann für die in (7 b) definierte Größe $B\overset{\eta_1}{\underset{\eta_2}{\uparrow}}$ durch eine ganz analoge Rechnung

$$B\overset{\eta_1}{\underset{\eta_2}{\uparrow}} = -\frac{\pi}{3}\,\frac{\varepsilon^2}{\mu}\,h\,g_1(\eta_1)\cdot\alpha_2\left(1-\frac{\alpha_2}{f_2}\right). \tag{31}$$

($B\overset{\eta_1}{\underset{\eta_2}{\uparrow}}$ bedeutet Energieemission, daher das —-Zeichen auf der rechten Seite.)

Hier ist in Analogie zu (26)

$$g_1(\eta_1) = \frac{1}{\pi}\cdot\frac{h f'_2 \nu_0^2}{\eta_1^2 + (h f'_2\cdot\nu_0^2)^2}; \qquad f'_2 = f_2\cdot\frac{2\pi\varepsilon^2}{3\mu c^3}. \tag{31a}$$

Die thermodynamisch begründete Gleichung (8) fordert also

$$\alpha_1\left(1-\frac{\alpha_1}{f_1}\right) + \alpha_2\left(1-\frac{\alpha_2}{f_2}\right) = 0. \tag{32}$$

Wir diskutieren zunächst den Fall, daß die betreffende Spektrallinie breit ist im Vergleich zu der nach der klassischen Strahlungsdämpfung zu erwartenden Breite (was praktisch wohl stets zutreffen wird). Da ferner, wie insbesondere aus Versuchen von Füchtbauer und Ladenburg hervorgeht, die Faktoren α die Größenordnung 1 nicht zu überschreiten scheinen, in der Regel vielmehr kleiner als 1 sind, so ist der Fall „breiter“ Spektrallinien gleichbedeutend mit

$$f_1 \gg \alpha_1; \qquad f_2 \gg \alpha_2. \tag{33}$$

Dann wird aber nach (30) und (32) einfach

$$\alpha_2 = -\alpha_1; \qquad \alpha_1 = \varphi_{\nu_0}. \tag{34}$$

Mit diesen Werten liefert aber (19) für Gebiete unmerklicher Absorption[1]) genau die Kramerssche Dispersionsformel[2]), die sich allgemein folgendermaßen formulieren läßt:

Die Dispersionsformel. Ein Atom befinde sich in einem bestimmten Energieniveau, von welchem aus es unter Absorption von Licht der Farben ν_1^a, ν_2^a, ... in Zustände höherer Energie und unter Emission von ν_1^e, ν_2^e, ... in Zustände geringerer Energie übergehen kann. Jeder dieser Größen ν entspricht ein „virtueller Oszillator“ der Art, wie er soeben ausführlich behandelt wurde. Und zwar befinden sich die den Farben ν_1^a, ν_2^a, ... entsprechenden Oszillatoren im unteren Quantenzustand, welcher bisher

---

[1]) D. h. für solche Werte von ω, für welche $\mu^2(\omega^2-\omega_e^2)^2 \gg f^2 g_0^2 \omega^2$.

[2]) Kramers, Nature, 10. Mai 1924.

durch den Index 1 ausgezeichnet wurde, dagegen sind die zu ν_1^e, ν_2^e, ... gehörigen Oszillatoren in dem bisher durch den Index 2 gekennzeichneten oberen Quantenzustand. φ_1^a, φ_2^a, ... φ_1^e, φ_2^e, ... seien [nach (29a)] die Produkte aus den Einsteinschen spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten für die betreffenden Linien und den entsprechenden klassischen Abklingungszeiten $\tau_i^a = \frac{3\mu c}{8\pi^2\varepsilon^2\nu_i^{a^2}}$. Wird ein solches Atom von einer ebenen Welle $E\sin 2\pi\nu t$ getroffen, wo ν mit keinem ν_i^a, ν_j^e nahe zusammenfällt, so wird nach (19) und (34) das Atom zum Ursprung einer Kugelwelle „P, δ", wo δ sehr nahe gleich 0 ist, dagegen

$$P = \frac{E\varepsilon^2}{4\pi^2\mu}\left[\sum_i \frac{\varphi_i^a}{\nu_i^{a^2} - \nu^2} - \sum_j \frac{\varphi_j^e}{\nu_j^{e^2} - \nu^2}\right]. \tag{35}$$

Den ersten Summanden dieses Ausdrucks hatte bereits Ladenburg angegeben, dessen Formel also für den Normalzustand des Atoms, in welchem nur Übergänge ν_i^a nach höheren Niveaus möglich sind, mit dem vollständigen Ausdruck (35) identisch wird. Ladenburg zeigte weiterhin, wie sich aus Messungen von Dispersion bzw. Magnetrotation tatsächlich die Größen φ_i^a und daraus nach (29a) die Übergangswahrscheinlickkeiten (oder auch die Lebensdauern) der angeregten Zustände ermitteln lassen. Er fand eine sehr befriedigende Übereinstimmung mit den auf ganz andere Weise bestimmten Lebensdauern. Der zweite Summand läßt sich ebenso wie die erste Gleichung (34) beschreiben durch die Aussage, daß ein Quantenoszillator im oberen Quantenzustand durch eine von ihm nicht merklich absorbierte Lichtwelle zur Aussendung einer Kugelwelle veranlaßt wird, die sich von derjenigen des unteren Zustandes nur dadurch unterscheidet, daß sie in der Phase um 180^0 verschoben ist. Die vollständige Formel (35) wurde zuerst von Kramers[1]) angegeben.

Der hier eingeschlagene Weg zur Ableitung von (35) ist durchaus verschieden von den Wegen, auf denen Ladenburg und Kramers ihre Resultate erhielten. Er ist wesentlich bedingt durch die eingangs dargelegte Auffassung des statistischen Energieerhaltungssatzes.

Es ist besonders befriedigend, daß (35) nur gilt unter der Bedingung (33) $f \gg \alpha$, d. h. nur für Dämpfungen, die groß sind gegenüber der Strahlungsdämpfung. Das ist nämlich gerade diejenige Bedingung, welche sowohl der Ableitung von Ladenburg wie auch derjenigen von Kramers implicite zugrunde liegt. Ladenburg gelangt zu seiner Formel, indem er die beobachtete Schwächung eines Lichtstrahls beim

---

[1]) Kramers, l. c.

Durchgang durch das betreffende Gas in Parallele setzt zu Einsteins Größen b_{ik}, welche sich auf wahre Energieabsorption beziehen[1]). Das bedeutet in der Ausdrucksweise unserer Formel (23), daß die mit α^2 proportionale Energie der zerstreuten Kugelwelle vernachlässigt wird gegenüber der mit $\alpha . f$ proportionalen Energie, die dem Primärstrahl entzogen wird. Dieses Verfahren ist aber nur unter der Voraussetzung $f \gg \alpha$ berechtigt. Kramers dagegen[2]) legt seiner Ableitung das Korrespondenzprinzip zugrunde, indem er die Größe P so bestimmt, daß sie für Zustände, in denen die für die Übergänge in Frage kommenden Quantenzustände sich nur sehr wenig unterscheiden, übergeht in die Amplitude desjenigen elektrischen Moments, welches dem Atom nach der klassischen Theorie durch die einfallende Welle aufgezwungen werden würde. Eine gewisse Unschärfe der Linien ist nun aber für eine vollständige Korrespondenz notwendig, da eine Unschärfe den Übergang der von der Quantentheorie gelieferten diskreten Linien in das von der klassischen Theorie geforderte kontinuierliche Band erleichtert.

Von besonderem Interesse ist die Gleichung (30) im Hinblick auf die Frage, ob die für die Dispersion allein maßgebende Größe α von der durch f gegebenen Unschärfe des betreffenden Energieniveaus abhängt. Das müßte offenbar der Fall sein, wenn die Übergangswahrscheinlichkeit $A/h\nu_0$ und damit φ_{ν_0} von der Linienbreite unabhängig ist; und zwar müßte α (also die Dispersion) in diesem Falle mit zunehmender Schärfe der Linie zunächst zunehmen[3]). In diesem Falle ergibt sich weiterhin aus (30) die auffallende Konsequenz, daß f nicht kleiner werden kann als $4\,\varphi_{\nu_0}$, sowie, daß in diesem Fall die in der Kugelwelle zerstreute Energie gerade gleich der Hälfte der dem Primärstrahl entzogenen Energie ist.

Zusammenhang zwischen der Unschärfe der Linien und derjenigen der Energieniveaus. Für das Absorptionsvermögen eines Atoms der Energie $E_1 + \eta_1$ für Strahlung der Frequenz

$$\nu = \nu_0 + \frac{\eta_2 - \eta_1}{h}$$

---

[1]) So z. B. beim Gleichsetzen der Größen A_Q und A_{kl} bei Ladenburg-Reiche (l. c.), S. 588.

[2]) Auf einige der im Text gezogenen Folgerungen machte mich Herr Prof. Kramers gelegentlich einer mündlichen Diskussion meiner Gleichung (30) aufmerksam.

[3]) Tatsächlich hat Minkowski durch Messung der Magnetorotation bei den D-Linien von Na eine Abnahme unserer Größe α_1 bei Verbreiterung der Linien durch Zusatz von H_2 (Ann. d. Phys. **66**, 206, 1921) und von N_2 (Phys. ZS. **23**, 69, 1922) beobachtet. Vgl. auch Füchtbauer u. Joos, ebenda, S. 73.

ergibt (27) nach Elimination von η_2

$$B_{\eta_1}(\nu) = \frac{\pi}{3}\frac{\varepsilon^2 h}{\mu}\alpha_1\left(1-\frac{\alpha_1}{f_1}\right)\cdot g_2[h(\nu-\nu_0)+\eta_1].$$

Die durchschnittliche Absorption irgend eines bei E_1 liegenden Atoms folgt daraus durch Multiplikation mit $g_1(\eta_1)\,d\eta_1$ und Integration über η_1:

$$B_{E_1}(\nu) = \frac{\pi}{3}\frac{\varepsilon^2 h}{\mu}\alpha_1\left(1-\frac{\alpha_1}{f_1}\right)\cdot\int_{-\infty}^{+\infty} g_2[h(\nu-\nu_0)+\eta_1]\cdot g_1(\eta_1)\,d\eta_1.$$

Mit den Werten (26) und (31a) für g_1 und g_2 ergibt die Auswertung des Integrals für die pro Atom durchschnittlich aus dem Bereich ν, $d\nu$ absorbierte Energie

$$B_{E_1}(\nu)\varrho(\nu)\,d\nu = \varrho(\nu)\,d\nu\cdot\frac{\pi}{3}\frac{\varepsilon^2\cdot h}{\mu}\alpha_1\left(1-\frac{\alpha_1}{f_1}\right)\cdot\frac{1}{\pi}\,\frac{(f_1'+f_2')\,\nu_0^2}{(\nu-\nu_0)^2+[(f_1'+f_2')\,\nu_0^2]^2}.$$

Diese Formel besagt: Die Halbwertsbreite der Absorptionslinie ist $(f_1'+f_2')\,\nu_0^2$. Sie setzt sich additiv zusammen aus den in Schwingungszahlen gemessenen Halbwertsbreiten $f_1'\nu_0^2$ und $f_2'\nu_0^2$ der beiden zugehörigen Energieniveaus.

Anhang.

Direkte Berechnung des in Gl. (21) auftretenden Integrals

$$-S_2 = \frac{c}{4\pi}\int([\mathfrak{E}\,\mathbf{H}]_n + [\mathbf{E}\,\mathfrak{H}]_n)\,do.$$

Die rechter Hand auftretenden Vektoren sind durch (15) und (16) gegeben. do ist ein Oberflächenelement der Kugel mit dem Radius r um den Nullpunkt. Von den Vektoren $[\mathfrak{E}\,\mathbf{H}]$ und $[\mathbf{E}\,\mathfrak{H}]$ ist die in Richtung $\mathfrak{r}$ fallende Komponente zu berechnen. Bei zeitlicher Mittelung ergibt sich ferner

$$\overline{\sin\left\{\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)-\delta\right\}\sin\omega\left(t-\frac{x}{c}\right)} = \frac{1}{2}\cos\left\{\frac{\omega}{c}(r-x)+\delta\right\}.$$

Man erhält so

$$\overline{[\mathfrak{E}\,\mathbf{H}]}_n = PE\frac{\omega^2}{c^2 r}(\mathfrak{r}_0\mathfrak{x}_0)\frac{1}{2}\cos\left\{\frac{\omega}{c}(r-x)+\delta\right\}$$

$$\overline{[\mathbf{E}\,\mathfrak{H}]}_n = PE\frac{\omega^2}{c^2 r}\left(1-(\mathfrak{r}_0\mathfrak{z}_0)^2\right)\cdot\frac{1}{2}\cos\left\{\frac{\omega}{c}(r-x)+\delta\right\}.$$

Mit den Polarkoordinaten φ und ψ (x-Achse als Pol, φ als Winkel $\mathfrak{r}_0$, $\mathfrak{x}_0$ und ψ als Winkel zwischen den durch $\mathfrak{z}_0$ und $\mathfrak{r}_0$ gelegten Meridianebenen) wird $do = r^2\sin\varphi\,d\varphi\,d\psi$, $(\mathfrak{r}_0\mathfrak{x}_0) = \cos\varphi$, $(\mathfrak{r}_0\mathfrak{z}_0) = \sin\varphi\cos\psi$,

$x = r\cos\varphi$. Bei der Integration nach ψ von 0 bis 2π wird $\int (\mathfrak{r}_0 \mathfrak{x}_0)\, d\psi = 2\pi\cos\varphi$ und $\int \left(1 - (\mathfrak{r}_0 \mathfrak{z}_0)^2\right) d\psi = \pi(1 + \cos^2\varphi)$. Nach Addition beider Ausdrücke also

$$-S_2 = EP\frac{\omega^2 r}{8c}\int_0^\pi (1+\cos\varphi)^2 \cos\left\{\frac{\omega r}{c}(1-\cos\varphi)+\delta\right\}\sin\varphi\, d\varphi.$$

Mit den Abkürzungen $\frac{\omega r}{c} = a$; $2a + \delta = b$; $a(1+\cos\varphi) = \xi$ wird

$$+S_2 = EP\frac{\omega^2 r}{8c}\frac{1}{a^3}\int_{2a}^{0} \xi^2 \cos(b-\xi)\, d\xi.$$

Unbestimmte Integration liefert für das Integral zunächst

$$-\xi^2\sin(b-\xi) + 2\xi\cos(b-\xi) + 2\sin(b-\xi).$$

Im Gebiet der Wellenstrahlung (15) ist $r \gg \lambda$, d. h. $a \gg 1$. Somit reduziert sich das Integral auf $4a^2\sin(b-2a)$. Also wird

$$S_2 = EP\frac{\omega^2 r}{2ca}\sin(b-2a) = \frac{1}{2}EP\omega\sin\delta,$$

wie in Gl. (21) angegeben.

Über die Einwirkung des Magnetfeldes und des elektrischen Feldes auf die ultraviolette Jodfluoreszenz.

Von **Otto Oldenberg** in Göttingen.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 23. Juli 1924.)

1. Magnetfeld. Entsprechend Steubings Beobachtung an der sichtbaren Jodfluoreszenz wird auch an der ultravioletten Jodfluoreszenz, angeregt z. B. durch Al 1854/62, durch ein starkes Magnetfeld die Intensität nach langen Wellen verlagert; jedoch wird keine wesentliche Verringerung der Gesamtintensität beobachtet. Die Fluoreszenzspektren, die beim Zusatz fremder Gase zum Joddampf neu herauskommen, werden nicht vom Magnetfeld beeinflußt.

2. Elektrisches Feld. Die ultraviolette Jodfluoreszenz wird durch das elektrische Feld nicht beeinflußt. Insbesondere ist dies unter verschiedenen Bedingungen für das Band unterhalb 3460 festgestellt, das im fluoreszierenden Joddampf durch Fremddruck herausgebracht wird und das in einer vorhergehenden Arbeit als Ionen-Vereinigungsspektrum gedeutet ist. Die Schlüsse, die diese Beobachtung auf den Elementarvorgang gestattet, werden erörtert.

1. Magnetfeld. Franck und Grotrian[1]) wiesen an angeregten Molekülen eine eigentümliche, gleichartige Wirkung von Zusammenstößen einerseits und von einem starken Magnetfeld andererseits nach. Sie fanden, daß in einem Quecksilberdampfstrahl, der durch Bestrahlung mit der Resonanzlinie 2536 angeregt wird, in einiger Entfernung von der Anregungsstelle eine Bandenstrahlung in gleicher Weise durch Gaszusatz wie durch ein starkes Magnetfeld ausgelöst werden kann; in beiden Fällen vermuteten sie einen Zerfall energiereicher, metastabiler Quecksilbermoleküle. Da uns das Wesen dieser Wirkung des Magnetfeldes unbekannt ist, ist eine Erweiterung des Beobachtungsmaterials wünschenswert.

Eine neuartige Wirkung von Zusammenstößen ist an der ultravioletten Jodfluoreszenz in einer vorhergehenden Arbeit nachgewiesen[2]). Sie besteht im Auftreten neuer Jodfluoreszenzbanden unterhalb 3460, die mit wachsendem Fremddruck an Intensität zunehmen, während gleichzeitig die ursprünglich vorhandenen Fluoreszenzbanden mehr und mehr ausgelöscht werden. Kann auch diese Wirkung anstatt durch Zusammenstöße durch ein Magnetfeld erzielt werden? Von dieser Frage, auf die

---

[1]) J. Franck und W. Grotrian, ZS. f. Phys. **6**, 35, 1921, vgl. auch **4**, 89, 1921. Diese Wirkung der Zusammenstöße ist zuerst von F. S. Phillips beobachtet, Proc. Roy. Soc. London (A) **89**, 39, 1914.

[2]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **25**, 136, 1924.

mich Herr Professor Franck freundlichst hinwies, handelt der erste Teil dieser Arbeit.

Die Wirkung eines starken Magnetfeldes auf die im Sichtbaren gelegenen Fluoreszenzbanden des Jodmoleküls ist von Steubing[1]) entdeckt. Er fand eine Schwächung der Fluoreszenz, z. B. bei 14 000 Gauß eine Schwächung um 35 Proz.; und zwar ist die Fluoreszenzabnahme im Gelbgrün stärker als im Rot, so daß eine Verlagerung der Intensität nach langen Wellen eintritt. Wood[2]) bestätigte die Beobachtung; er fand bei 30 000 Gauß eine Schwächung um 90 Proz. An anderen Fluoreszenzspektren (Na, Hg, Se, Te) fand Steubing nichts von dieser Erscheinung. Seine eingehende Untersuchung führte zu dem Schluß, daß die Beobachtung nicht mittelbar durch bekannte Erscheinungen zu erklären ist, so daß die Entdeckung als neuer Effekt aufgefaßt werden muß.

Die Untersuchung der ultravioletten Jodfluoreszenz wurde in einem klaren Quarzrohr ausgeführt, das Magnetfeldern bis zu 22 000 Gauß ausgesetzt wurde. Ein dicht daneben gestellter, kondensierter Aluminiumfunken regte die Fluoreszenz an. Das Fluoreszenzlicht wurde durch einen Quarzprismenspektrographen zerlegt.

Die Wirkung des Magnetfeldes ist gering. Eine erhebliche Schwächung der Fluoreszenz findet nicht statt. Das blauviolette Ende der Fluoreszenzbanden, das mit dem Auge gut zu beobachten ist, bleibt beim Einschalten des Magnetfeldes merklich unverändert. Jedoch ist auf diese Unabhängigkeit der Intensität vom Magnetfeld kein großer Wert zu legen; denn da ein Zeemaneffekt bei den Jodabsorptionslinien immerhin denkbar ist, und da außerdem der Al-Funken durch das magnetische Streufeld dem Zeemaneffekt unterliegt, könnte das Magnetfeld die Koinzidenz zwischen erregender Linie und Absorptionslinie beeinträchtigen und so eine Intensitätsänderung vortäuschen, die nicht eigentlich dem Elementarvorgang im Jodmolekül angehört. Zwei Aufnahmen, mit gleicher Belichtungsdauer auf gleicher Platte hergestellt, die eine mit Magnetfeld, die andere ohne Magnetfeld, zeigen gleiche Intensität der kurzwelligen Banden etwa bis herauf in die Gegend 2700 Å.-E.; für längere Wellen zeigt die mit Magnetfeld hergestellte Aufnahme eine deutliche Verstärkung. Also die Intensitätsverlagerung nach langen Wellen macht sich auch hier wie bei der sichtbaren Jodfluoreszenz, wenn auch nur in geringem Maße, geltend.

---

[1]) W. Steubing, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1181, 1913. Ann. d. Phys. (4) **58**, 55, 1919 und **64**, 673, 1921.

[2]) R. W. Wood, Phil. Mag. **27**, 1016, 1914.

Das Band 3460, das durch Beimischung eines beliebigen Fremdgases zum fluoreszierenden Joddampf zur Erscheinung gebracht wird, bleibt völlig aus, wenn die Beobachtung statt unter Gaszusatz im starken Magnetfeld ausgeführt wird. Ob in dieser Hinsicht noch stärkere Felder die gleiche Wirkung ausüben wie Zusammenstöße, muß unentschieden bleiben.

In weiteren Versuchen wurde entsprechend den Angaben der vorhergehenden Arbeit das Band bei 3460 und gleichzeitig das Band bei 5100 durch Stickstoffzusatz zur Erscheinung gebracht. Das starke Magnetfeld ändert am so entstandenen Spektrum weder Gesamtintensität noch Intensitätsverteilung.

Fig. 1.

2. Elektrisches Feld. Eine Einwirkung des elektrischen Feldes konnte Steubing an den im Sichtbaren gelegenen Jodfluoreszenzbanden nicht feststellen. Diese Untersuchung Steubings ist im folgenden auf die ultravioletten Jodbanden übertragen, insbesondere auf das Band 3460, das im fluoreszierenden Joddampf bei Gaszusatz auftritt. Über den mit der Ausstrahlung dieses Bandes verknüpften Elementarvorgang ist früher eine Vermutung ausgesprochen, die durch diesen Versuch mit elektrischem Feld zu prüfen ist.

In das Quarzrohr wurden Kupferelektroden eingeführt, eine Platte und im Abstand von 6 mm ein parallel zur Platte geführter Draht, im Querschnitt in Fig. 1 gezeichnet.

Das entstehende, inhomogene Feld hat den Vorzug, nahe der Drahtelektrode besonders große Feldstärken zu enthalten. Vom erregenden Licht des Aluminiumfunkens ließ eine Blende nur ein schmales Bündel zwischen den Elektroden durchtreten (punktiert gezeichnet). Als Zusatzgas wurde zunächst Stickstoff verwendet, der das Band bei 3460 besonders intensiv zum Leuchten bringt, sodann auch Wasserstoff. Der Druck wurde von hohen Werten (105 mm N_2 bzw. 160 mm H_2) variiert bis zu den geringen Werten, bei denen sich ein kräftiges Feld ohne Einsetzen der Entladung eben noch aufrecht erhalten läßt. Bei hohem Druck, bei dem das Band, wie früher beschrieben, in eine lange Reihe gesonderter Banden zerfällt, konnte hohe Spannung, 2200 Volt, an die 6 mm voneinander entfernten Elektroden gelegt werden, bei niederem Druck, 7 mm, waren es nur 180 Volt, da die Spannung unter den Werten gehalten werden mußte, die selbständige Entladung hervorrufen. Das Fluoreszenzlicht wurde mit

einem Quarzspektrographen zerlegt. Da bei hohem Druck im Spektrum fast nur das zu untersuchende Band bei 3460 auftrat, wurde statt dessen auch das Fluoreszenzbündel ohne spektrale Zerlegung mit einer Quarzlinse photographiert. So konnten auf einer Aufnahme die verschiedenen Teile des inhomogenen Feldes, also verschiedene Feldstärken, miteinander verglichen werden.

Obwohl die Versuchsbedingungen in weiten Grenzen verändert wurden, blieb die Auslöschung aus[1]). Nur unmittelbar an den Elektroden trat im elektrischen Feld meist ein geringes Leuchten auf, wohl zu erklären mit der durch Bestrahlung bewirkten unselbständigen Entladung. Das ganze Fluoreszenzbündel jedoch blieb auch im elektrischen Feld mit gleichmäßiger Intensitätsverteilung erhalten.

Bei den Versuchen mit geringem Fremddruck traten auch Mc Lennans ultraviolette, diffuse Fluoreszenzbanden auf. Ihre Intensitätsverteilung wie auch ihre Gesamtintensität wird durch das elektrische Feld nicht verändert. Ebensowenig wird das grüne Fluoreszenzband bei 5100, das im Joddampf bei Anregung mit 1854/62 durch Stickstoffzusatz herausgebracht wird und das in der vorhergehenden Arbeit einem Jodstickstoffmolekül zugeschrieben ist, durch das elektrische Feld beeinflußt.

Aus der beschriebenen Unabhängigkeit des Bandes 3460 vom elektrischen Feld ist ein Schluß auf den mit dieser Strahlung verbundenen Elementarvorgang zu ziehen. In der vorhergehenden Arbeit ist die Vermutung abgeleitet, daß dies Band bei der Vereinigung der entgegengesetzten Atomionen J^+ und J^- ausgestrahlt wird. Jedoch ist, wie früher hervorgehoben, von vornherein zu erwarten, daß die Vereinigung des heteropolaren Ionenpaares zum homöopolaren Normalzustand des Jodmoleküls nicht in einem einzigen Elementarvorgang von statten geht. Diese Erwartung wird durch verschiedene Beobachtungen bestätigt. (Die Beobachtungen sind: der Energiewert $h\nu$ des Bandes stellt nur einen Teil der frei werdenden Dissoziationsarbeit dar; das Kernschwingungsquant der Bandenreihe deutet auf losere Bindung der Moleküle hin als im Normalzustand des Moleküls J_2, dessen größeres Kernschwingungsquant aus Woods Resonanzserien bekannt ist.) Demnach wird der Vorgang der Ionenvereinigung in Stufen vor sich gehen, deren eine mit der Strahlung des Bandes 3460

[1]) Eine Auslöschung des Fluoreszenzbündels in der Mischung Jod und Wasserstoff durch das elektrische Feld trat nur in einzelnen Versuchen ein, in denen bei allzu hohem Feld selbständige Entladung einsetzte. Die Ursache dieser Auslöschung, möglicherweise Jodwasserstoffbildung, ist nicht sicher feststellbar.

verknüpft ist. Mit besonderer Intensität ist das Band zunächst durch Gerlach und Gromann[1]) im elektrisch angeregten, atomaren Joddampf beobachtet; hierfür bereitet die Vorstellung der Ionenvereinigung keine Schwierigkeit. Sodann ist das gleiche Band aber auch sehr lichtstark im molekularen Joddampf mit Fremddruck beobachtet, dessen Fluoreszenz etwa durch 1854/62 angeregt wird. Wie ist auf diesen Vorgang die Annahme der Ionenvereinigung zu übertragen? Jedenfalls werden hierbei die durch Absorption hoch angeregten Jodmoleküle durch Zusammenstoß irgendwie umgeformt. Daß dabei eine Dissoziation des Moleküls in Ionen J^+ und J^- erfolgt, erscheint auf Grund von Francks[2]) Ergebnissen über die Dissoziation durch Stöße zweiter Art möglich. Statt dessen würde jedoch auch die Annahme hinreichen, daß durch die Umformung nur der spezielle Quantenübergang des Moleküls herbeigeführt wird, der mit dieser Strahlung verknüpft ist.

Ob in der Tat im fluoreszierenden Joddampf bei Fremddruck eine Dissoziation in Ionen stattfindet, wird durch die oben beschriebenen Versuche mit elektrischem Feld geprüft. Es müßte dann möglich sein, die entgegengesetzten Ionen durch ein starkes elektrisches Feld auseinanderzureißen und dadurch die Strahlung auszulöschen. Welche Bedingungen sind für diese elektrische Auslöschung günstig? Als Schwierigkeit ist zu erwarten, daß die aus einem Molekül entstehenden Ionen J^+ und J^- bei hohem Fremddruck durch die zahlreichen Zusammenstöße mit Nachbarmolekülen häufig umgelenkt werden, sich also nur um wenige freie Weglängen voneinander entfernen und dann durch die Coulombsche Anziehungskraft wieder vereinigt werden. Jedoch ist die Coulombsche Kraft im Abstand einiger freier Weglängen nicht so groß, daß sie sich nicht durch ein äußeres Feld überwinden lassen müßte. Günstig für die Trennung der Ionen durch ein äußeres Feld erscheint demnach niederer Druck und als Zusatzgas Wasserstoff, weil dessen leichte Moleküle beim Zusammenstoß am wenigsten die Bahn der zunächst auseinander fahrenden, schweren Jodionen umzulenken vermögen. Entsprechend dieser Überlegung sind die oben beschriebenen Versuche durchgeführt[3]).

---

[1]) W. Gerlach und F. Gromann, ZS. f. Phys. **18**, 239, 1923.

[2]) J. Franck, Phys. ZS. **22**, 467, 1921 und G. Cario und J. Franck, ZS. f. Phys. **11**, 161, 1922.

[3]) Als störender Effekt ist bei diesem Versuch zu befürchten, daß das elektrische Feld selbst neue Ionen erzeugt, um so mehr, als durch lichtelektrischen Effekt unvermeidlich auch freie Elektronen auftreten. Diese Wirkung wird ja zur Verstärkung des Stromes in lichtelektrischen Zellen verwandt. Die erwartete

Die Beobachtung — Unabhängigkeit des Bandes 3460 vom elektrischen Feld — führt zu dem Schluß, daß eine Dissoziation in Ionen im fluoreszierenden Joddampf bei Fremddruck nicht auftritt. In diesem Punkt ist also die in der vorhergehenden Arbeit ausgesprochene Annahme abzuändern. Für den Fluoreszenzvorgang ist mithin anzunehmen, daß die durch Absorption von λ 1854/62 hoch angeregten Jodmoleküle beim Zusammenstoß einen sonst „verbotenen" Quantenübergang erleiden und dadurch zur Ausstrahlung desselben Bandes veranlaßt werden, das wir im thermisch dissoziierten, elektrisch durchströmten Joddampf einer Stufe des Ionenvereinigungsvorgangs zuschreiben [1]). Hier tritt also im Joddampf eine echte Fluoreszenzerscheinung auf, die im Gegensatz zu allen sonstigen Fluoreszenzspektren von Gasen und Dämpfen durch Fremddruck erst herausgebracht wird und die bei hohem Druck mit unverminderter Stärke strahlt.

Göttingen, Zweites Physik. Institut der Universität, Juli 1924.

Auslöschung könnte hierdurch zunichte gemacht werden. Daß jedoch diese Störung ausbleibt, folgt aus der Beobachtung, daß das stark inhomogene Feld die Intensitätsverteilung des Bündels ganz unverändert läßt; es ist eine allzu unwahrscheinliche Annahme, daß bei jeder Feldstärke sich gerade Schwächung und Verstärkung das Gleichgewicht halten.

1) Die Unempfindlichkeit dieses Fluoreszenzbandes gegen hohen Druck wurde in der vorhergehenden Arbeit versuchsweise dadurch gedeutet, daß als angeregter Zustand die Zerspaltung des Moleküls in Ionen angesehen wurde. Diese Auffassung ist nunmehr nicht aufrecht zu erhalten. Damit ist auch der in der vorhergehenden Arbeit beschriebene Versuch erklärt, nach dem ein mit dem Phosphoroskop nachweisbares Nachleuchten ausbleibt.

Intensitätsmessungen in Flammenspektra.

Von Frl. **C. E. Bleeker** und **I. A. Bongers** in Utrecht.

Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juli 1924.)

In Flammen von sehr verschiedener Temperatur wurde das Intensitätsverhältnis von mehreren Linien der diffusen und scharfen Nebenserie von Rubidium und Cäsium gemessen. Dabei zeigt sich das Verhältnis unabhängig von der Konzentration des in die Flamme gebrachten Metallsalzes, unabhängig von der Temperatur der Flamme, bei einem Intensitätsverhältnis der Dubletts wie 1 : 2.

Die verschiedenen Theorien, welche eine Erklärung der Lichtemission in Flammenspektra zu geben versuchen, gründen sich hauptsächlich auf Wahrnehmungen in betreff des Auftretens oder des Verschwindens von Linien bei Veränderung der Flammentemperatur. Nun ist im Zusammenhang mit der Empfindlichkeit des Wahrnehmungsapparats das Auftreten einer Linie bestimmt durch die absolute Intensität, während das Charakteristische des Spektrums hauptsächlich bestimmt wird durch das Verhältnis der Intensitäten der Linien untereinander. Ob ausschließlich Temperatureffekte eine Rolle spielen, oder ob chemische Umsetzung des in die Flamme gebrachten Metallsalzes die Intensitätsverteilung im Spektrum bestimmt, wird schließlich mit Bestimmtheit nur ausgemacht werden können durch das Variieren der Bedingungen, unter welchen die Flamme brennt, und das Bestimmen der Intensitätsverhältnisse der Linien, welche unter den verschiedenen Bedingungen ausgesandt werden. Im folgenden wird eine Untersuchung über die Spektren der alkalischen Metallchloride beschrieben werden.

Die Intensitätsverteilung ist bestimmt nach der dafür im Physikalischen Institut in Utrecht[1]) entwickelten Methode.

Die Lichtquelle F beleuchtet gleichmäßig die Linie L_1, welche F auf das Diaphragma D abbildet. Dieses Diaphragma ermöglicht es also, Licht von einem bestimmten Teil der Flamme abzusondern. In der gebrauchten Aufstellung wurde stets der mittlere Teil der Flamme benutzt. Gegen L_1 sind in einer vertikalen Reihe eine Anzahl Abschwächer (0, 1, 2, 3, 4, 0) befestigt, deren Durchlässigkeit für jede Wellenlänge bekannt ist. Unmittelbar hinter dem Diaphragma D ist eine Linse L_2 angebracht, welche die Abschwächer auf den Spalt des Spektrographen verkleinert

[1]) H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **13**, 206, 1923.

abbildet. Die Abmessungen der Linsen und deren gegenseitigen Entfernungen sind im Zusammenhang mit der Höhe des Spalts, der Höhe der Abschwächer und der Apertur des Spektrographen so gewählt, daß jeder von *V* ausgehende Lichtstrahl, welcher das Diaphragma *D* passiert und durch den Spalt geht, die photographische Platte erreicht. Der gebrauchte Spektrograph war ein Prismenspektroskop mit Kamera von Hilger.

Nun werden nacheinander auf derselben Platte photographiert:

a) die zu untersuchende Flamme;

b) eine Standardlampe, deren Energieverteilung im Spektrum mittels einer Thermosäule bestimmt ist.

Jede Aufnahme liefert nun eine Anzahl Spektra, der Anzahl Abschwächer *V* entsprechend, welche in Schwärzung verschieden sind, und zwar allein infolge des Intensitätsunterschieds des von den Abschwächern

Fig. 1.

durchgelassenen Lichtes. Diese Spektra werden durchphotometriert mit dem Mollschen Mikrophotometer des Instituts. Die Ausschläge des Galvanometers (reduziert auf denselben Maximalausschlag für die ungeschwärzte Platte) werden für eine Linie von bestimmter Wellenlänge graphisch aufgetragen gegen den Logarithmus der aufgefallenen Intensität, wobei als Intensitätseinheit das Licht genommen wird, welches von dem Abschwächer 0 durchgelassen wird. Zur Kontrolle für die gleichmäßige Beleuchtung des Spalts sind zwei Abschwächer 0 benutzt. Die Intensitätseinheit ist also verschieden für jede Wellenlänge. Aus der Graphik kann man das scheinbare Intensitätsverhältnis der Linien ablesen, und das Intensitätsverhältnis des kontinuierlichen Untergrundes. Dazu braucht man nur in der Graphik eine Linie parallel der log *I*-Achse zu ziehen und bei den Durchschnittspunkten mit den verschiedenen Kurven die zugehörige Intensität abzulesen. Wäre die Platte für jede Wellenlänge gleich empfindlich, dann würde man hieraus das wahre Intensitätsverhältnis der Linien berechnen können.

Aus der Aufnahme der Standardlampe auf derselben Platte können in derselben Weise von allen beliebigen Wellenlängen analoge Kurven gezeichnet werden. Von der Standardlampe ist jedoch das wirkliche

Energieverhältnis bekannt, und dieses kann mit Hilfe der Dispersionskurven des Spektrographen umgerechnet werden auf das Energieverhältnis, wie es vom Spektrographen abgeändert wird [1]).

Somit kann der Empfindlichkeitsfaktor der betreffenden Platte für verschiedene Wellenlängen bestimmt werden. Dieser erlaubt die aus der Graphik gefundenen Verhältnisse auf wahre Energieverhältnisse umzurechnen.

Untersucht werden die Spektra der alkalischen Metallchloride in:

a) dem Bunsenbrenner;

b) dem Leuchtgas-Luftgebläse;

c) dem Leuchtgas-Sauerstoffgebläse [2]).

Bei a) und c) wurden die Salze in der von Auerbach [3]) angegebenen Weise in die Flamme gebracht. Streifen reinsten Filtrierpapiers wurden mit einer 15proz. Salzlösung getränkt, aufgerollt und in einem Glasrohr fortgeschoben, in der Weise, daß der in der Flamme befindliche Teil des Papiers stets gleich groß ist. Bei b) wird die Lösung in eine an dem Brenner befestigte Sprühvorrichtung gebracht. In der Gaszufuhr ist ein Rotameter aufgestellt, womit die Konstanz der Durchströmungsgeschwindigkeit kontrolliert werden kann. Die Luft wird gleichfalls über ein Rotameter und ein Reservoir zu der Sprühvorrichtung geführt. Das Reservoir dient zur Aufnahme der Druckstöße des Kompressors.

Nun haben wir zuerst untersucht, inwieweit die Konzentration des in die Flamme gebrachten Salzes die Intensitätsverteilung beeinflußt. Dazu haben wir in der Sprühvorrichtung des Leuchtgas-Luftgebläses Salzlösungen gebracht, variierend von 5 bis 25 Proz., während die Durchströmungsgeschwindigkeit der Luft bzw. des Leuchtgases dieselbe war. Alle Aufnahmen zeigten nun dasselbe Intensitätsverhältnis. Deshalb hatte es Zweck, den Temperatureinfluß näher zu untersuchen. Dafür haben wir Rb und Cs gewählt. Die Dubletts von Li, Na und K sind bei der geringen Dispersion photographisch schwer zu trennen. Außerdem ist nur ein beschränkter Teil des Spektrums auf diese Weise durchzumessen. Die Begrenzung wird in erster Stelle durch die Rauchglasabschwächer bestimmt. Diese sind hinsichtlich der Abschwächung geeicht:

---

[1]) Als Dispersionsformel ist benutzt: $x = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$.

[2]) ZS. f. wiss. Photogr. 1909, S. 36.

[3]) Es wurde ein sehr heißes, von Hanff und Buest angefertigtes Gebläse verwendet.

1. mit einem Monochromator und einer Thermosäule;
2. in der Aufstellung selbst mit kontinuierlicher Lichtquelle, indem man die Spaltbreite des Spektrographen in bekannter Weise variiert.

Aber nur über das Wellenlängengebiet 6500 bis 4400 Å haben diese Abschwächer eine gleichmäßige Durchlässigkeit. Außerhalb dieses Gebietes variiert die Durchlässigkeit sehr stark mit der Wellenlänge und bei 8000 Å lassen alle Abschwächer praktisch gleich viel Licht durch. Ebenso werden sie nach der Seite der kurzen Wellenlängen unbrauchbar.

Nun liegen vornehmlich bei Rb und Cs eine große Anzahl Linien in dem günstigen Gebiete. Die Linien sind untereinander sehr verschieden in Intensität. Darum wird es beschwerlich und ungenau, das Verhältnis der Linien aus einer einzelnen Aufnahme zu bestimmen. Denn um die höheren Nummern der Serien photographieren zu können, muß die Beleuchtungszeit ziemlich lang gewählt werden; dann geben die ersten Nummern eine so große Schwärzung auf der Platte, daß die befolgte Methode ungenau wird.

Tabelle 1, welche sich auf Messungen im Rb-Sauerstoffgebläse bezieht, gestattet, die Genauigkeit der Messungen zu beurteilen.

Tabelle 1. Rubidium.

	λ	I/ν			Mittelwert
$5d - 2p_2$	6299	100	100	100	100
$5d - 2p_1$	6207	49,5	46,5	47	47,7
$4s - 2p_2$	6160	20,5	21,5	19	20,3
$4s - 2p_1$	6071	11,1	11,4	10,1	10,9
$6d - 2p_2$	5724	33,5	32	29	31,5
$5s - 2p_2$	5654	—	—	—	—
$6d - 2p_1$	5648	—	—	—	—
$5s - 2p_1$	5579	2,7	2,8	1,9	2,5
$7d - 2p_2$	5432	10,8	12,8	9,8	11,1
$6s - 2p_2$	5391	1,1	1,4	0,9	1,1
$7d - 2p_1$	5363	5,0	5,5	4,9	5,1
$6s - 2p_1$	5323	0,6	0,8	0,5	0,6
$8d - 2p_2$	5260	4,2	5,5	4,7	4,8
$7s - 2p_2$	5233	—	0,6	0,6	0,6
$8d - 2p_1$	5195	2,1	2,2	2,1	2,1
$7s - 2p_1$	5170	—	0,3	—	0,3
$9d - 2p_2$	5150	2,2	2,6	2,2	2,3
$8s - 2p_2$	5133	—	—	—	—
$9d - 2p_1$	5089	1,4	1,4	—	1,4

In der ersten Vertikalreihe sind die Wellenlängen mit der Serienbezeichnung angegeben worden. In den folgenden Reihen sind für drei verschiedene Messungen die Verhältnisse der I/ν, also die Zahl der Übergänge, in der letzten Reihe der Mittelwert angegeben.

Im Leuchtgas-Luftgebläse und speziell im Bunsenbrenner konnten viel weniger Linien gemessen werden, weil die Schwärzung auch nach sehr langen Expositionszeiten ziemlich gering ist.

Tabelle 2 gibt nebeneinander die Intensitätsverhältnisse als Mittelwert von mehreren Aufnahmen der gemessenen Rb-Linien in den drei Flammen.

Tabelle 2. Rubidium.

	λ	I/ν		
		Sauerstoff-flamme	Leuchtgas-Luft	Bunsen-brenner
$5d-2p_2$	6299	100	100	100
$5d-2p_1$	6207	47,7	46,5	48,5
$4s-2p_2$	6160	20,3	18,0	—
$4s-2p_1$	6071	10,9	9,2	—
$6d-2p_2$	5724	31,5	32,5	30
$7d-2p_2$	5432	11,1	11,0	—
$7d-2p_1$	5363	5,1	4,9	—
$8d-2p_2$	5260	4,8	4,3	—

Tabelle 3 bezieht sich auf das Cs-Sauerstoffgebläse.

Tabelle 3. Cäsium.

	λ	Mittelwert I/ν
$6d-2p_2$	6217/13	670
$6d-2p_1$	6010	340
$5s-2p_2$	6035	49
$7d-2p_2$	5848/45	—
$5s-2p_1$	5839	—
$6s-2p_2$	5746	15,4
$7d-2p_1$	5664	131
$8d-2p_2$	5635	100
$7s-2p_2$	5574	6,95
$6s-2p_1$	5569	7,95
$9d-2p_2$	5502	37,2
$8d-2p_1$	5466	45,5
$10d-2p_2$	5414	16,1
$7s-2p_1$	5407	2,9
$11d-2p_2$	5351	7,95
$9d-2p_1$	5341	19,4
$12d-2p_2$	5304	4,0
$10d-2p_1$	5257	8,45
$11d-2p_1$	5199	3,65
$12d-2p_1$	5154	1,85

An der Hand dieser Tabellen zeigt sich, daß

1. auch hier die Regel für das Verhältnis der Dubletts sich bewährt;
2. Temperaturänderung keinen merklichen Unterschied im Verhältnis der Linien verursacht.

Im Anschluß an diese Wahrnehmungen entsteht die Frage, ob überhaupt eine so große Änderung im Intensitätsverhältnis zu erwarten ist, daß sie innerhalb des Genauigkeitsgrades der Messungen nachweisbar wird. Eine Schätzung kann hierüber wohl gemacht werden. Sei T die Temperatur, k die Boltzmannsche Konstante, E die Energie und q das statistische Gewicht des betreffenden Niveaus, dann ist die Anzahl der Atome, welche sich bei Temperaturgleichgewicht z. B. in dem Zustand 5 d befinden, gegeben durch:

$$q_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} \text{ [1]},$$

während z. B.

$$q_2 e^{-\frac{E_2}{kT}}$$

die Anzahl der Atome im Zustand 6 d sein möge.

Sind weiter W_1 und W_2 die Übergangswahrscheinlichkeiten, dann ist das Verhältnis der Anzahl der Übergänge:

$$W_1 q_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} : W_2 q_2 e^{-\frac{E_2}{kT}}.$$

Nehmen wir nun, wie immer vorausgesetzt wird, $W_1 : W_2$ unabhängig von der Temperatur an, so ist das Verhältnis:

$$A e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}} = A e^{-\frac{b}{T}(\nu_1 - \nu_2)},$$

wo $b = \frac{hc}{k}$.

Für zwei Temperaturen T_1 und T_2 ist also die Veränderung:

$$A e^{-\frac{b}{T_1}(\nu_1 - \nu_2)} : A e^{-\frac{b}{T_2}(\nu_1 - \nu_2)} = e^{-b(\nu_1 - \nu_2)\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}.$$

Nehmen wir für die Sauerstoffflamme $T_1 = 2700^0$ und für den Bunsenbrenner $T_2 = 1700^0$, dann ist das Verhältnis:

$$(d_5/d_6)_{2700^0} + (d_5/d_6)_{1700^0} = 1{,}65.$$

Eine so große Änderung hätten wir bemerken müssen.

Fig. 2 gibt eine graphische Darstellung der Intensitätsverhältnisse für die scharfe und diffuse Serie in Abhängigkeit von den Seriennummern.

Hier ist die Intensität der schwächeren Dublettlinie mit zwei multipliziert, und der Mittelwert dieses Wertes mit dem der stärksten Komponenten berechnet.

Die Intensitäten der Linien der scharfen Serie sind mit zehn multipliziert, um sie in die Figur deutlich einzeichnen zu können. Die Abszisse gibt die Seriennummern, die Ordinate den Logarithmus der Intensität.

---

[1]) Was doch immer auch annähernd gültig ist, wenn kein absolutes Gleichgewicht existiert.

Es kann, worauf uns Professor Ornstein freundlichst aufmerksam machte, folgendes bemerkt werden.

Denken wir uns, daß durch irgend eine Ursache die Rb- (oder Cs-) Atome auf verschiedene Niveaus gebracht werden. Die Zahl der Atome, welche im stationären Zustand in den verschiedenen Niveaus anwesend

Fig. 2.

sind, ist proportional der Zahl der Atome, welche pro Zeiteinheit aus dem 1 s-Niveau entstanden sind.

Dabei kann man als Proportionalitätsfaktor die Wahrscheinlichkeit a priori nehmen. Denn es herrscht hier reine Zufallswirkung; da kein Temperatureinfluß gefunden wird, ist diese Annahme plausibel.

Für die Zahl im $m\,d$-Niveau können wir also schreiben:

$$C g_{m\,d},$$

wo $g_{m\,d}$ die Wahrscheinlichkeit a priori des $m\,d$-Niveaus bedeutet.

Die Intensität der $m\,d - 2\,p$-Linie ist daher gegeben durch:

$$I_{m\,d} = C g_{m\,d} A_{m\,d-2\,p} h \nu_{m\,d-2\,p},$$

wo $A_{m\,d-2\,p}$ der Einsteinsche Emissionskoeffizient des $m\,d$-Niveaus zum $2\,p$-Niveau ist.

Nun gilt nach Einstein:

$$A_{m\,d-2\,p}\, g_{m\,d} = \frac{h \nu^3_{m\,d-2\,p}}{C^3} B_{m\,d-2\,p}\, g_{2\,p},$$

wo $B_{m\,d-2\,p}$ der Einsteinsche Einstrahlungskoeffizient bedeutet.

Also ist:

$$\frac{I_{m\,d-2\,p}}{I_{m'd-2\,p}} = \frac{\nu^4_{m\,d-2\,p}}{\nu^4_{m'd-2\,p}} \frac{B_{m\,d-2\,p}}{B_{m'd-2\,p}}.$$

Es liegt jetzt nahe, für das Verhältnis von:

$$B_{md-2p} : B_{m'd-2p}$$

das Verhältnis

$$g_{md} : g_{m'd}$$

einzuführen [1]).

Es wird also:

$$\frac{I_{md-2p}}{I_{m'd-2p}} = \frac{\nu^4{}_{md-2p}}{\nu^4{}_{m'd-2p}} \frac{g_{md}}{g_{m'd}}.$$

Diese Formel stimmt mit den Resultaten des Korrespondenzprinzips [2]), d. h. das Verhältnis $g_{md} : g_{m'd}$ ist aus den Experimenten zu berechnen.

Wir erhalten für Rb:

$$\log(g_{5d} : g_{6d}) = 0{,}62 \quad \log(g_{7d} : g_{8d}) = 0{,}42$$
$$\log(g_{6d} : g_{7d}) = 0{,}53 \quad \log(g_{8d} : g_{9d}) = 0{,}27$$

Und für Cs:

$$\log(g_{6d} : g_{7d}) = 0{,}49 \quad \log(g_{9d} : g_{10d}) = 0{,}38$$
$$\log(g_{7d} : g_{8d}) = 0{,}49 \quad \log(g_{10d} : g_{11d}) = 0{,}35$$
$$\log(g_{8d} : g_{9d}) = 0{,}43 \quad \log(g_{11d} : g_{12d}) = 0{,}31$$

---

[1]) Vgl. Ornstein und Burger, ZS. f. Phys. **24**, 41, 1924, die dieses Resultat für Multipletts abgeleitet haben.

[2]) Vgl. z. B. E. Buchwald, Das Korrespondenzprinzip, S. 17.

Der photoelektrische Effekt an submikroskopischen Quecksilberkugeln.

Von **Emanuel Wasser** in Wien.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1924.)

Es wird der photoelektrische Effekt an mikroskopischen und submikroskopischen Hg-Kugeln, die durch Verdampfen in N_2 und CO_2 hergestellt wurden, quantitativ in bezug auf die Größe der Kugeln, auf Größe und Art der Ladung untersucht. Es zeigte sich, daß in N_2 und CO_2 der inverse Effekt (Abspalten positiver Ladung) annähernd bei derselben Größe der Probekörper eintritt, und zwar bei einem Radius $1,2 \cdot 10^{-5}$ cm abwärts. Die abgegebenen Ladungen variieren stark von ungefähr dem achten Teil des Elementarquantums bis zu mehreren Elektronen, und zwar so, daß auch bei großen Kugeln (über $4 \cdot 10^{-5}$ cm Radius), die jedenfalls allen Voraussetzungen des Stokes-Cunninghamschen Gesetzes Genüge leisten, große Abweichungen von dem Elektronenwerte vorkommen.

§ 1. Einleitung. Die Tatsache, daß manche Substanzen, namentlich elektropositiver Natur, wenn sie in Form von dünnen Platten der Einwirkung des ultravioletten Lichtes ausgesetzt werden, sich positiv aufladen, ist schon seit längerer Zeit bekannt. Dieser sogenannte photoelektrische Effekt hatte nach Hallwachs[1]) streng unipolaren Charakter. Dünne Metallfolien erhielten nach der Bestrahlung, wenn sie vorher unelektrisch waren, eine positive Ladung, verloren ihre Ladung gänzlich, wenn sie ursprünglich negativ geladen waren; dagegen blieb ihre positive Ladung nach der Bestrahlung unverändert.

Es haben dann mehrere Forscher[2]) den photoelektrischen Effekt auf seine Abhängigkeit von der Natur und dem Drucke des den Körper umgebenden Gases, von der Natur und Oberflächenbeschaffenheit des Körpers selbst und von der Beleuchtungsintensität der Strahlungsquelle untersucht. Alle diese Untersuchungen am molaren Material führten zu der Vorstellung, daß die Energie des ultravioletten Strahles, die vom Körper absorbiert wird, einzelne oder mehrere Elektronen aus seiner Oberfläche loslöse, wenn auch genauere Messungen der abgegebenen Ladungen wegen der zu rohen Methoden nicht angestellt werden konnten.

Es war nun naheliegend, die empfindlichste Methode zur Ladungs- und Gewichtsbestimmung kleiner Probekörper[3]), den Ehrenhaftschen Kondensator, zu photoelektrischen Messungen heranzuziehen.

[1]) Marx, Handbuch der Radiologie, 3. Bd.: Hallwachs, Lichtelektrizität.
[2]) Hallwachs, l. c. Arbeitenverzeichnis S. 537 und Marx, Anhang S. 587.
[3]) Im folgenden mit Pk bezeichnet.

Die diesbezüglichen Untersuchungen wurden zuerst durch A. Joffe[1]) und fast gleichzeitig durch E. Meyer und W. Gerlach[2]) ausgeführt.

Alle drei Forscher bestätigten den unipolaren Charakter des photoelektrischen Effektes im Einklang mit den Ergebnissen der Untersuchungen am molaren Material und mit den bisherigen theoretischen Vorstellungen über den Aufbau der Elektrizität.

A. Joffe verwandte elektrisch zerstäubte Teilchen von Cu und Zn in sauerstofffreiem N_2 oder in He. Während er aber fand, daß der Photoeffekt immer im Abspalten von einzelnen Elektronen besteht, scheinen die letzteren Autoren der Ansicht zu sein, daß auf einmal auch mehrere Elektronen vom Körper ausgesandt werden können. Die Ladungsbestimmungen, die W. Gerlach und E. Meyer an den von ihnen untersuchten Pt- und Cu-Teilchen vorgenommen haben, sind aber zu ungenau, als daß man zwingende Schlüsse aus ihnen hätte ziehen können[3]). Diese Autoren berechnen nämlich die Ladungssprünge aus den Unterschieden der jeweils eingestellten Schwebespannungen und die Radien aus dem unkorrigierten Stokesschen Gesetze. Deshalb haben sie sich auch nur darauf beschränkt, die Abhängigkeit der Verzögerungszeiten, d. h. derjenigen Zeit, die zwischen dem Öffnen der Blende und der merklichen Änderung der Schwebespannung verstreicht, von verschiedenen Versuchsumständen zu bestimmen. Das Resultat läßt sich folgendermaßen kurz zusammenfassen:

1. Die Verzögerungszeit nimmt mit dem abnehmenden Radius der Teilchen zu.

2. Sie wächst mit abnehmender Intensität der Strahlung.

3. Die Verzögerungszeit wird desto größer, je größer die Endladung, also auch das Potential der Pk ist[4]).

4. Sie ist direkt proportional dem Drucke des umgebenden Gases[5]).

Anläßlich der Diskussion über die Elektronenfrage hat nun Luchsinger[6]) bemerkt, daß Paraffinteilchen unter dem Einfluß des

---

[1]) A. Joffe, Münchener Berichte 1913.

[2]) E. Meyer und W. Gerlach, Arch. sc. phys. et nat. **35**, 398—400, 1914.

[3]) D. Konstantinowsky, Über das Elementarquantum der Elektrizität und den photoelektrischen Effekt, Ann. d. Phys. **48**, 57—83, 1915; Kriterien zur Existenz einer Atomistik der Elektrizität; zur Erscheinung des photoelektrischen Effektes, Ann. d. Phys. **49**, 881—906, 1916.

[4]) E. Meyer und W. Gerlach, Ann. d. Phys. **45**, 177—236, 1914.

[5]) Dieselben, ebenda **47**, 227—244, 1915.

[6]) F. Luchsinger, Sur une anomalie photoélectrique de la paraffine. Arch. sc. phys. et nat. **1**, 544, 1919.

ultravioletten Lichtes sich negativ aufgeladen haben, ein Umstand, der nur durch Abgabe positiver Elektrizität erklärt werden konnte.

Dieser Effekt trat dann auch im Ehrenhaftschen Laboratorium in Wien zutage, als der Kondensator, in welchem sehr viele Se-Pk suspendiert waren, mit konzentriertem ultraviolettem Lichte durchstrahlt wurde; den Effekt am Selen haben später auch Bär und Luchsinger[1]) angegeben.

Sodann wurden von M. Hake[2]) im Ehrenhaftschen Institute genauere Untersuchungen an verschiedenen Substanzen in verschiedenen Gasen über den Photoeffekt ausgeführt. Er kam zu dem Schluß, daß nicht nur Metalle, sondern auch Dielektrika im allgemeinen photoelektrisch empfindlich sind; die letzteren waren meistens invers. So zeigte sich, daß insbesondere Metalle, wie Hg, Al, Zn, Cu usw. in manchen Gasen nur normal, in den anderen normal und invers sind. Die Anzahl der normal und invers geladenen Pk erwies sich von der Natur des umgebenden Gases abhängig. Über die Empfindlichkeit der verschiedenen Teilchen auf das ultraviolette Licht konnte er nur qualitative Aussagen machen, dahingehend, daß die zufolge ihrer geringen Lichtintensität ersichtlich kleinen Pk weniger lichtempfindlich waren als die größeren, lichtstärkeren.

Es schien nun angezeigt, an dieses Problem, insbesondere an das des inversen Photoeffektes, auch quantitativ heranzukommen. Da an molarem Material nur der normale Photoeffekt beobachtet werden konnte, da ferner auch an Pk vom Radius über $2 \cdot 10^{-5}$ cm, wie sie A. Joffe und dann E. Meyer und W. Gerlach behandelt haben, keine Andeutung eines inversen Photoeffektes zu konstatieren war, war es naheliegend, zu vermuten, daß die Teilchen, an denen M. Hake die Abgabe positiver Elektrizität beobachtet hat, kleiner wären.

Als Versuchssubstanz wurde Hg gewählt, das schon bei mäßiger Erhitzung Pk von einwandfreier Kugelgestalt und möglichst reiner Oberfläche liefert. Solche Pk wurden systematisch in einem möglichst großen Radienintervall in zwei Gasen, N_2 und CO_2, untersucht. Diese Gase schienen am geeignetsten zu sein, weil keine Gefahr vorlag, daß sie mit Hg Verbindungen eingehen könnten, ein Umstand, der auf die Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen einen Einfluß haben und auf den Photoeffekt störend einwirken könnte. In Anbetracht der bei diesen Gasen etwa um 30 Proz. abweichenden mittleren freien Weglänge könnten diejenigen Eigenschaften des Photoeffektes, die vom Druck des Gases abhängen, bereits zutage treten, wenngleich eine Untersuchung des Photoeffektes

[1]) R. Bär und F. Luchsinger, ZS. f. Phys. **22**, 227, 1921.
[2]) M. Hake, ebenda **15**, 110—120, 1923.

an demselben Pk bei verschiedenen Gasdrucken sich als notwendig erweist und in Zukunft vom Verfasser ausgeführt wird.

§ 2. Versuchsanordnung. Die Versuche wurden in einem Ehrenhaftschen[1]) Kondensator (Type 1918) von den Dimensionen $9 \times 9 \times 2$ mm angestellt. Als konstante Spannungsquelle am Kondensator wurde Akkumulatorenspannung in Potentiometerschaltung, bis etwa 3,5 elektrost. Einh. variierbar, verwendet. Außerdem konnte eine Zusatzspannung von 80 Volt, ebenfalls Akkumulatorenspannung, jederzeit hinzugefügt werden. Als Lichtquelle für die Beleuchtung diente eine Kohlenbogenlampe von 15 Amp. Stromstärke. Das Licht, das zuerst eine 5 cm dicke Wasserschicht passierte, wurde durch eine Linse und das Mikroskopobjektiv konzentriert, bevor es den Kondensator durchstrahlte. Zum Aufladen der Pk diente eine 110 Volt-Quarz-Quecksilberdampflampe, deren Licht durch eine Blende, ein Quarzobjektiv (Zeiss, Brennweite 6 mm, num. Apertur 0, 35, 275 $m\mu$) und ein Quarzfenster aus geschmolzenem amorphem Quarz in den Kondensator gelangte.

§ 3. Gasreinigung. Eine besondere Sorgfalt wurde auf die Reinigung der Gase verwendet. Damit jedwede Ionisierung durch das ultraviolette Licht ferngehalten wird, muß das Gas vollkommen trocken sein. Der Stickstoff wurde einer Bombe entnommen, durch einen Turm aus Chlorcalcium geleitet, passierte zwei Flaschen mit konzentrierter H_2SO_4, wurde in elektrisch geheiztem Cu-Ofen von O_2 reduziert und dann nochmals über $CaCl_2$ und zwei Röhren mit P_2O_5 getrocknet. Zur Absorption von CO_2 diente eine Vorlage mit konzentrierter KOH. Schließlich wurde er durch Glasswolle und Watte vom Staub filtriert. Die Kohlensäure wurde im Kippapparat erzeugt. Sie wurde, wie oben, über H_2SO_4, $CaCl_2$, P_2O_5 getrocknet und von Staub frei gemacht.

§ 4. Gang eines Versuches. Nachdem das Gas stundenlang durch den Kondensator geströmt ist, um alle Luft zu verdrängen, wurde das Hg im Quarzrohr mit der leuchtenden Flamme des Bunsenbrenners leicht erhitzt und die Pk durch Öffnen der Hähne hineingelassen. Es zeigte sich, daß kein einziges Teilchen durch Erhitzen aufgeladen war. Derselbe Versuch wurde wiederholt, nachdem vorher die Kammer mit ultraviolettem Licht mehrere Minuten (5 bis 15) durchstrahlt wurde, ohne

---

[1]) F. Ehrenhaft, Wien. Anz. Nr. 7, 4. März 1909; Wien. Ber. **119** [2a], 815, 1910; Über die Quanten der Elektrizität, Wien. Ber. 1914; Über die Teilbarkeit der Elektrizität, Ann. d. Phys. **56**, 1—80, 1918; F. Ehrenhaft und D. Konstantinowsky, Radioaktivität und Elektrizität, Ann. d. Phys. **63**, 773, 1920.

daß das elektrische Feld an die Platten angelegt war. Auch in diesem Falle lud sich kein einziges Teilchen auf, wenn die Blende im Augenblicke des Hereinlassens der Pk geschlossen war. Dagegen wurden die Pk beim Öffnen der Blende augenblicklich geladen, trotzdem das elektrische Feld in diesem Falle immer an die Platten angelegt war. Diese Versuche zeigen deutlich, daß weder N_2 noch CO_2, mindestens nicht in dem Maße, daß die Ionisation der Gase einen Einfluß auf die folgenden Messungen nehmen könnte, vom ultravioletten Licht von der Wellenlänge $275\, m\mu$ ionisiert werden. Nach dem Einfangen eines geeigneten Pk wurde die Schwebespannung, d. i. diejenige Spannung, die das Gewicht des Pk gerade kompensiert, wenn sie entgegengesetzt der Schwere wirkt, eingestellt. Die Steigspannung wurde durch Hinzuschalten eines der Spannungsbereiche, je nach der Ladung des Pk eingestellt. Dies hatte den Vorteil, daß in jedem Momente durch Ausschalten der Bereiche konstatiert werden konnte, ob sich die Schwebespannung, also auch die Ladung des Pk geändert hat. Sodann wurden die Fall- und Steigzeiten gemessen. Überdies wurden die Pk im Laufe der Messungen mehrere Male umgeladen; nach jeder Umladung wurde wiederholt die Schwebespannung eingestellt und wie vorher verfahren.

§ 5. Art der Berechnung. Die Radien und Ladungen wurden nach dem Stokes-Cunninghamschen Gesetze unter der Verwendung der Konstante $A = 0{,}815$ gerechnet. Dies geschah deshalb, um einen direkten Vergleich mit den Resultaten von M. König[1]), die in der nächsten Arbeit über die Gasschichten näher besprochen werden, zu haben. König rechnet nämlich die Radien und Ladungen der von ihm beobachteten Teilchen unter Verwendung der obigen Konstante, mit welcher sich der Wert des sogenannten Elementarquantums zu 4,3 bis $4{,}5 \,.\, 10^{-10}$ elektrost. Einh. ergeben müßte. Der Millikansche Wert $4{,}77 \,.\, 10^{-10}$ elektrost. Einh. würde daraus resultieren, wenn man die Konstante $A = 0{,}708$ setzt. Unter dem Elementarquantum soll also im folgenden eine Ladung um $4{,}4 \,.\, 10^{-10}$ elektrost. Einh. verstanden werden.

Der Radius des Pk ergibt sich aus:

$$\frac{4}{3} \pi a^3 \sigma g = \frac{6 \pi \mu a v_f}{1 + A \frac{l}{a}}, \qquad (1)$$

die Ladung aus:

$$e E_0 = m g, \qquad (2)$$

---

[1]) M. König, ZS. f. Phys. 11, 253—259, 1922.

wobei E_0 die aus der Formel:

$$E_0 = \frac{v_f}{v_f + v_s} \cdot E_1 \qquad (3)$$

berechnete Schwebespannung ist.

Dabei bedeuten: a den Radius des Pk, σ die Dichte des Hg (13,55), g die Erdbeschleunigung (981), v_f die Geschwindigkeit des Pk im freien Fall, l die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle bei 20° C (für N_2 $10{,}11 \cdot 10^{-6}$ cm, für CO_2 $6{,}61 \cdot 10^{-6}$ cm), μ den Reibungskoeffizienten des Gases (für N_2 $1{,}759 \cdot 10^{-4}$, für CO_2 $1{,}60 \cdot 10^{-4}$), E_1 die Steigspannung in elektrostatischen Einheiten.

§ 6. Voraussetzungen für die Anwendung des Stokes-Cunninghamschen Gesetzes. Diese sind:

1. Die Kugelgestalt der Pk.
2. Die Dichte des molaren Materials der Pk.
3. Die Proportionalität zwischen der Kraft und der von ihr erzeugten Endgeschwindigkeit.

Auch die dritte Bedingung wurde eingehend von F. Ehrenhaft[1]) untersucht. Es zeigte sich, daß die Kraft mit großer Genauigkeit der Geschwindigkeit proportional ist. K. Wolter[2]) hat ferner durch Anwendung größerer Drucke von 1 bis 9 Atm. die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle mit den Radien der von ihm untersuchten Pk von der Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-5} cm vergleichbar gemacht und dabei gefunden, daß die Unterschreitung des Elektronenwertes jedenfalls nicht auf das Versagen des Korrektionsgliedes im Stokes-Cunninghamschen Gesetze zurückgeführt werden kann. Somit dürfen also auch die Radien der hier untersuchten Pk aus diesem Grunde nicht von den wirklichen Werten abweichen.

Die Richtigkeit der ersten Voraussetzung, soweit sie sich auf die Hg-Teilchen bezieht, konnte wiederholte Male in der vorliegenden Arbeit nachgeprüft werden. Wenn auf sorgfältige Reinigung der Gase geachtet wurde, war kein einziger Pk zu beobachten, der, im konzentrierten Lichtstrahle gesehen, geflimmert hätte[3]). Zur Kontrollprobe wurden einmal Staubteilchen in den Kondensator hineingelassen. Man konnte auf den ersten Blick unterscheiden, daß die Teilchen keine Kugelgestalt hatten. Sie haben sich im elektrischen Felde gerichtet, so daß die Intensität des von ihnen abgebeugten Lichtes konstant war, während beim freien Fall die

---

[1]) F. Ehrenhaft, l. c.

[2]) K. Wolter, ZS. f. Phys. **6**, 339—351, 1921.

[3]) H. Siedentopf, Phys. ZS. **11**, 950 1910.

Intensität erheblichen Schwankungen unterlegen war. Auch zeigten sich an einem und demselben Pk verschiedene Farben, während das Hg, auch bis zu den kleinsten hier beobachteten Pk bei der von mir bisweilen hier verwandten Optik, nur als hellglänzender weißer Punkt im Dunkelfelde sichtbar war. Es wurden nämlich Teilchen bloß bis zum Radius $6 \,.\, 10^{-6}$ cm gemessen; die blauen Hg-Tröpfchen liegen noch tiefer bei etwa $3 \,.\, 10^{-6}$ cm [1]). Außerdem waren die flimmernden Staubteilchen photoelektrisch vollkommen unempfindlich.

Es gibt noch ein Kriterium zur Feststellung der Kugelgestalt der beobachteten Pk. Die aus der Formel $V_0 = \frac{v_f}{v_f + v_s} \cdot V_1$ berechnete Schwebespannung trägt die Voraussetzung der Kugelgestalt in sich. Damit die Formel gilt, muß nämlich die Beweglichkeit des Pk im freien Fall der im elektrischen Felde gleich sein, was nicht erfüllt wäre, wenn der Pk von der Kugelgestalt erheblich abweichen würde. Denn in diesem Falle ist:

$$mg = \frac{v_f}{B_1} \tag{1}$$

und

$$eE_1 - mg = \frac{v_s}{B_2}, \tag{2}$$

aus (1) und (2) würde folgen:

$$eE_1 = \frac{v_f}{B_1} + \frac{v_s}{B_2}, \tag{2a}$$

andererseits ist

$$eE_0 = \frac{v_f}{B_1}, \tag{3}$$

aus (2 a) und (3) folgt:

$$E_0 = \frac{v_f \,.\, B_2}{B_2 \,.\, v_f + B_1 v_s} \cdot E_1,$$

oder

$$E_0 = \frac{v_f}{v_f + \frac{B_1}{B_2} \cdot v_s} \cdot E_1. \tag{4}$$

Wenn also das Verhältnis $\frac{B_1}{B_2} \neq 1$ wäre, könnte die berechnete Schwebespannung mit der beobachteten nicht übereinstimmen. Nun zeigen die Tabellen 1 und 2, daß in diesem Falle beide Schwebespannungen gut miteinander im Einklang stehen.

---

[1]) I. Parankiewicz, Phys. ZS. **18**, 567—574, 1917; D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. **46**, 261—297, 1915.

*

Was den Punkt 2 betrifft, so wird die Richtigkeit der Voraussetzung der Dichte bei den Hg-Kugeln von der Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-5} cm, soweit diese von dem an ihrer Oberfläche adsorbierten Gase abhängt, in der nächsten Arbeit nachgeprüft und näher besprochen werden.

Tabelle 1. Hg in N_2.

Pk Nr.	V_1	V_2	Pk Nr.	V_1	V_2
19	8,5	8,83	43	35,7	35,92
24	41,5	42,12	44	113,0	113,40
23	68,2	68,0	46	136,0	137,2
25	60,2	58,7	47	118,1	118,0
26	24,0	23,66	49	107,6	108,3
26 a	18,9	18,96	53	41,1	41,28
28	19,0	18,7	54	35,5	35,75
30	58,4	58,1	55	55,8	55,2
32	47,8	48,4	57	46,1	45,65
33	29,7	30,6	59	28,3	28,2
41	104,8	104,75	61	10,6	10,3

Tabelle 2. Hg in CO_2.

Pk Nr.	V_1	V_2	Pk Nr.	V_1	V_2
1	44,0	43,20	19	85,9	85,20
4	73,0	72,10	25	13,1	12,65
7	28,3	29,55	26	15,6	15,35
10	30,3	29,88	32	23,9	23,55
11	32,0	32,28	32 c	5,4	5,60
13	50,2	51,66	35	11,0	10,82
14	6,0	6,08	36	75,3	76,17
15	16,0	15,94	37	66,8	66,60
17	13,0	13,05	40	21,7	21,63

In den obigen Tabellen ist die beobachtete Schwebespannung unter V_1, die berechnete unter V_2 in Volt angegeben. Da man die Schwebespannung, insbesondere bei Pk von der Größe 10^{-6} bis 10^{-5} cm, infolge der großen Brownschen Bewegung nie recht genau einstellen kann, muß die aus den obigen Tabellen ersichtliche Übereinstimmung auf durchschnittlich 1 bis 2 Proz. als eine vollkommene angesehen werden.

Anschließend an diese Beweisführung zur Feststellung der Kugelgestalt der gemessenen Hg-Tröpfchen sieht sich der Verfasser zu der Behauptung veranlaßt, daß die idealsten Kugeln, die je erzeugt werden können, eben die, in diesem Falle durch Verdampfen erzeugten, Hg-Tröpfchen sind. Diese Behauptung möge noch durch den folgenden Umstand bekräftigt werden.

Läßt man durch den Kondensator einen starken Gasstrom mit suspendierten Hg-Pk hindurchströmen, so bedecken sich die Deckgläser, hauptsächlich das von vorn dem Mikroskop zugewandte, auf der Innenseite mit feinen Hg-Tröpfchen, die man sofort sieht, wenn man das Mikroskop statt auf die im Gase bewegten Pk auf das Deckglas einstellt. Es ist gelungen, durch Anbringen seitlicher Beleuchtung, diese Hg-Tröpfchen mittels horizontal gestellter Kamera zu mikrophotographieren, ohne daß der Kondensator heruntergenommen oder geöffnet werden mußte. Fig. 1 zeigt das Bild des auf der Innenseite des Deckglases niedergeschlagenen Hg. Sowohl die Kugelgestalt wie auch der metallische Glanz des Hg, der auch sonst im Gase deutlich zu erkennen ist, sind in der Figur scharf ausgeprägt.

Um das Auflösungsvermögen des Mikroskops zu steigern, wurde das Deckglas vom Kondensator abgenommen, auf einem Objekttisch befestigt und das Bild wurde noch einmal im durchfallenden Lichte mit homogener Immersion (Apertur 1, 3) aufgenommen. Es gelang so, auch die unter der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes gelegenen Pk auf der Photographie (Fig. 2) scharf zu bekommen[1]). Auch hier tritt die Kugelgestalt der Tröpfchen einwandfrei zutage. Die unterhalb der Figur angegebene Vergrößerung erlaubt die Größenordnung der einzelnen Pk mit Sicherheit abzuschätzen[2]).

§ 7. Der Photoeffekt in Abhängigkeit von der Größe der Pk. Um sich ein richtiges Bild von der Abhängigkeit des Photoeffektes von der Größe der Pk machen zu können, insbesondere um feststellen zu können, bei welchem Radius der inverse Photoeffekt einsetzt, mußte ein möglichst ausgedehntes Radienintervall in die Untersuchungen einbezogen werden. Dies erstreckt sich in N_2 von $7 . 10^{-6}$ bis $70 . 10^{-6}$ cm, in CO_2 von $6 . 10^{-6}$ bis $40 . 10^{-6}$ cm. In den Fig. 1 und 2 sind die Ladungen der Pk als Funktion der Radien aufgetragen, wobei die mit Kreisen versehenen Punkte die negativen, die Kreuze die positiven Ladungen darstellen. Trotz des kleinen Maßstabes konnten nur Pk bis zum Radius etwa $3,1 . 10^{-5}$ cm auf der Zeichnung Platz finden. Sie sind aber sämtlich in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt. Außerdem hatte

[1]) Da die Pk je nach ihrer Größe nur in den einzelnen Einstellebenen scharf zu sehen sind, kann in der nachfolgenden Figur nur die mittlere Partie, auf die eben scharf eingestellt wurde, zum Vergleiche herangezogen werden.

[2]) In der Anfertigung der Photographien haben mich die Herren Kaiser und Madensky, Assistenten an der graphischen Versuchsanstalt in Wien, in liebenswürdigster Weise unterstützt, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Fig. 1. Objektiv: „C“ Zeiss; num. Apertur 0,40; Okular: Kompens. 8. Vergrößerung: 140 fach.

Fig. 2. Homogene Immersion, Zeiss; num. Apertur 1,3; Okular 4. Vergrößerung: 320 fach.

eine große Zahl der Pk zu große Ladungen, so daß diese aus der Zeichnung herausfallen müßten. Dies war bei den Pk in N_2 vom Radius $2,8 \cdot 10^{-5}$ cm aufwärts, bei denen in CO_2 schon von $1,4 \cdot 10^{-5}$ cm der Fall. Bei diesen wurde durch die Umladungen der größte gemeinschaftliche Teiler mit der Genauigkeit von etwa 5 Proz. bestimmt und dieser dann in die Zeichnung eingetragen. Die Zahlen oberhalb der Kreuze sind also die Faktoren, mit denen die Ladungen zu multiplizieren sind, um die wirklichen Ladungen zu erhalten.

Die Fig. 3 (Hg in N_2) und 4 (Hg in CO_2) zeigen eine unverkennbare Abhängigkeit des Photoeffektes von dem Radius der Pk. Denn Fig. 3 läßt sich ganz deutlich in drei getrennte Gebiete teilen, und zwar in das Radienintervall: 1. $0,78 \cdot 10^{-5}$ bis $1,2 \cdot 10^{-5}$ cm, 2. $1,2 \cdot 10^{-5}$ bis $1,9 \cdot 10^{-5}$ cm, 3. von $1,9 \cdot 10^{-5}$ cm aufwärts.

Im ersten Gebiete, also bis $1,2 \cdot 10^{-5}$ cm, ist der Photoeffekt nur invers, d. h. die Pk geben positive Ladungen ab, da ein Aufladen von dem umgebenden Gase, wie in § 4 ausgeführt wurde, ausgeschlossen war.

Im Radienintervall 1,2 bis $1,9 \cdot 10^{-5}$ cm kommen beide Effekte gleich häufig vor.

Vom Radius $1,9 \cdot 10^{-5}$ cm aufwärts ist der photoelektrische Effekt nur normal, d. h. die Pk geben negative Ladungen ab, wie dies bisher sowohl am molaren Material[1]) als auch an mikroskopischen Teilchen[2]) beobachtet wurde.

Fig. 4 zeigt ein ähnliches Bild.

Bis zum Radius $1,13 \cdot 10^{-5}$ cm ist der Photoeffekt nur invers.

Im Radienintervall 1,13 bis $1,74 \cdot 10^{-5}$ cm kommen beide Effekte vor. In CO_2 ist aber die Häufigkeit der zurückgebliebenen positiven Ladungen in diesem Gebiete größer.

Vom Radius $1,74 \cdot 10^{-5}$ cm aufwärts geben die Pk nur negative Ladungen ab, zeigen also nur normalen Photoeffekt.

Wie aus den Figuren ersichtlich, sind die oberen Grenzen des inversen Photoeffektes und die unteren des normalen Photoeffektes in N_2 und in CO_2 bloß um etwa 7 Proz. gegeneinander verschoben; das gemeinsame Intervall ist in beiden Fällen gleich.

Aus der Regelmäßigkeit und Schärfe, mit der diese Tatsachen hervortreten, können folgende Schlüsse gezogen werden:

---

[1]) Hallwachs, l. c.

[2]) Joffe, l. c.; E. Meyer und W. Gerlach, l. c.

1. Der Effekt kann unmöglich durch Ionisierung des umgebenden Gases (siehe auch § 4) vorgetäuscht sein; denn es wäre in diesem Falle die Wahrscheinlichkeit viel größer, daß die größeren Pk vom Radius $1,9 \cdot 10^{-5}$ cm bzw. $1,74 \cdot 10^{-5}$ cm aufwärts auch negative Ionen auffangen; die Pk vom Radius unterhalb 1,2 bzw. $1,13 \cdot 10^{-5}$ cm müßten in diesem Falle Gelegenheit haben, auch positiv aufgeladen zu werden.

2. Aus der Tatsache, daß die kritischen Radien für beide Arten des Photoeffektes in so verschiedenen Gasen, wie N_2 und CO_2, ungefähr gleich sind, kann geschlossen werden, daß das Eintreten des inversen Photoeffektes vom Gase unabhängig sein könnte. Allerdings muß bemerkt werden, daß die Häufigkeit der positiven Ladungen in CO_2 im gemischten Intervall viel größer ist als in N_2, was andererseits für eine Abhängigkeit des Photoeffektes von dem Gase gedeutet werden könnte. Die Frage, ob der Photoeffekt seinen Ursprung an der Oberfläche des Pk hat, oder aber im Innern des Pk selbst zustande kommt, wird sich erst genauer entscheiden lassen, wenn man die Pk bei niederen Drucken erzeugen und ihr Verhalten bezüglich des Photoeffektes wird verfolgen können. Die entsprechenden Untersuchungen werden im hiesigen Institute demnächst angestellt werden.

§ 8. Umladungen in N_2. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, gilt für die Größe der durch das ultraviolette Licht vom Pk abgespaltenen Ladung nicht die einfache Beziehung, daß z. B. immer nur ein[1]) bzw. mehrere sogenannte Elementarquanten der Elektrizität[2]) vom Pk ausgelöst würden. Vielmehr kommen beide Erscheinungen ebenso häufig vor. Im allgemeinen läßt sich nur aussagen, daß die Ladung, die ein Pk beim ersten Bestrahlen mit der Hg-Lampe aufnimmt, desto größer ist, je größer der Radius des Pk ist. Es hängt dies mit der jeweiligen Feldstärke im Kondensator zusammen. Denn durch die eben eingestellte Potentialdifferenz wird eine gewisse Auswahl der Pk getroffen. Es bleiben nämlich im Kondensator von den Teilchen mit großem Radius (großem Gewicht) eben nur jene, die durch die Bestrahlung eine genügend große Ladung aufgenommen hatten, um durch die eben vorhandene Potentialdifferenz noch gehoben werden zu können. So finden sich in der Tabelle 3 alle möglichen Ladungen zwischen $0,6 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh., also etwa dem achten Teile eines Elektrons, und $336 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh., also etwa 70 sogenannten Elementarquanten.

---

[1]) A. Joffe, l. c.
[2]) E. Meyer und W. Gerlach, l. c.

Die Umladungen in N_2 sind meistens spontan vor sich gegangen, so daß es sich erübrigte, die Hg-Lampe zu Hilfe zu nehmen. Dies läßt sich

Fig. 3. Hg in N_2.

Fig. 4. Hg in CO_2.

dadurch erklären, daß das Hg in N_2 photoelektrisch sehr empfindlich ist; es genügte wahrscheinlich schon das violette Licht der Kohlenbogenlampe,

Tabelle 3. Hg in N_2.

Pk Nr.	Radius $a \cdot 10^5$ cm	Vorzeichen	Ladung $e \cdot 10^{10}$	$(e'-e) \cdot 10^{10}$	T_1	T_2	Bemerkungen
22	0,785	—	0,641	0,493	26		
22	0,785	—	1,134				spontane Umladung
20	0,786	—	0,499		26		
45	0,790	—	0,594		26		
29	0,948	—	0,638		20		Ladung spontan verloren
30	1,062	—	0,662		16		
19	1,072	—	4,490		16		
35	1,204	+	0,690		10		
27	1,209	—	0,784		10		
27	1,209	—	1,565	0,781		180	
27	1,209	—	0,798	0,767			
27	1,209	—	2,445	1,647			Ladung spontan verloren
42	1,416	—	1,757		10		
65	1,460	+	1,550				
65	1,460	+	2,400	0,850	10		spontane Umladungen
65	1,460	+	3,190	0,790			spontane Umladungen
65	1,460	+	2,400	0,790			spontane Umladungen
65	1,460	+	3,190	0,790			spontane Umladungen
39	1,596	—	1,685		8		
34	1,80	+	3,740		7		
44	1,866	—	1,840		6		spontane Umladung
44	1,866	—	0,906	0,934		6	
44	1,866	—	1,798	0,892			
44	1,866	—	2,60	0,802		120	spontane Umladung
44	1,866	—	3,515	0,915			
51	1,965	+	25,62		5		
46	2,134	+	2,278		5		
48	2,820	+	33,78		3		
56	2,854	+	58,30		2		
32	2,952	+	17,09		2		
60	3,027	+	67,12		2		
58	3,087	+	53,55		2		
23	3,174	+	15,10		2		
47	3,138	+	8,40		2		
47	3,138	+	4,32	4,18	2	10	
43	3,284	+	31,64		2		
43	3,284	+	27,08	4,56	2	10	
41	3,587	+	14,10		2		
36	3,655	+	105,6		2		
33 b	3,707	+	55,75		2		
33 a	3,822	+	61,20		2		
33	3,890	+	61,90		2		
21	3,904	+	25,88		1,5		Ladung spontan verloren
50	4,246	+	30,10		1,5		
28 a	4,572	+	58,7		1,3		
55 a	4,572	+	167,7		1,3		
59	4,846	+	129,5		1,2		
28	4,874	+	199,0		1,2		
57	4,957	+	85,62		1,2		
49	5,061	+	38,36		1,1		
25 b	5,313	+	83,8		1,0		

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Pk Nr.	Radius $a \cdot 10^5$ cm	Vorzeichen	Ladung $e \cdot 10^{10}$	$(e' - e) \cdot 10^{10}$	T_1	T_2	Bemerkungen
25a	5,409	+	92,8		1,0		
53	5,409	+	123,3		1,0		
25	5,459	+	88,8		0,9		
26	5,459	+	221,0		0,9		
31	5,459	+	103,7	4,30	0,9		spontane Umladung
31	5,459	+	89,4				
55	5,764	+	112,1		0,8		
24	6,683	+	228,0		0,5		
54	7,208	+	336,1	18,6	0,5		spontane Umladung
54	7,208	+	317,5				

das noch durch die Glaslinsen des Beleuchtungsobjektivs in den Kondensator eindrang, um die Ladungen abzuspalten.

Die Umladungen an Pk von Radien bis $2,1 \cdot 10^{-5}$ cm gehen, gleichgültig ob die Pk normalen oder inversen Photoeffekt zeigen, immer nur in einzelnen Quanten vor sich. Dabei wird die Ladung allgemein größer, denn die negativen Pk verlieren immer mehr positive Ladung, die positiven immer mehr die negative Ladung. Dies kann noch als Beweis dafür herangezogen werden, daß die Ladungen nicht von dem umgebenden Gase herstammen, wo doch die positiven und negativen Ionen gleich verteilt sein müßten (vgl. § 4). Die quantenhafte Natur der Umladungen tritt sowohl in der Fig. 3 wie auch in der Tabelle 3 deutlich hervor. Nun sind aber diese Quanten wesentlich kleiner als das Elementarquantum der Elektrizität. Es kommt der ungefähr achte und sechste Teil des Elektrons als kleinstes Vielfaches bei den Umladungen häufig vor. Dies bestätigt den Standpunkt F. Ehrenhafts[1]) über die weitere Teilbarkeit der Elektrizität, den er schon seit dem Jahre 1909 vertreten hat, daß nämlich das Elektron, wenn die Elektrizität überhaupt atomistisch aufgebaut ist, jedenfalls in einer kleineren Größenordnung liegen muß, als das zurzeit als kleinstes postulierte Quant $4,77 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh.

Nun könnte man gegen die Realität dieser kleinen Ladungen, da doch die Kugelgestalt bei Hg gesichert ist (s. § 5), den Einwand erheben, daß die Pk eine kleinere Dichte hätten als das molare Material. Wäre das aber wirklich der Fall und wollte man durch Annahme einer kleineren Dichte auf das Elektron kommen, so müßte man für die Dichte dieser Hg-Tröpfchen ungefähr 1 annehmen. Daraus resultierte aber ein Radius, der in die Größenordnung der größten Pk, die in der Tabelle 3

[1]) F. Ehrenhaft, l. c.

angegeben sind, fallen würde. Dieser Umstand würde aber mit den folgenden Tatsachen im Widerspruch stehen:

1. Die Pk vom Radius unterhalb $1 . 10^{-5}$ cm sind wesentlich lichtschwächer als die am Ende der Tabelle 3 zusammengestellten.

2. Sie haben eine sehr große Brownsche Bewegung, während dieselbe bei den letzteren nicht mehr konstatierbar ist.

3. Sie sind photoelektrisch viel weniger empfindlich, eine Tatsache, die mit den Angaben von E. Meyer[1]) und W. Gerlach über die Abhängigkeit der photoelektrischen Empfindlichkeit von der Größe der Pk übereinstimmt.

Die Größe der Umladungen bei den Pk vom Radius über $4 . 10^{-5}$ cm ließ sich nicht genau feststellen, da ein störender Einfluß dabei zutage trat. Die freien Fallzeiten wurden mit der Zeit der Beobachtung immer größer, während die Steigzeiten im elektrischen Felde abnahmen. Dies täuschte eine kontinuierliche Abladung vor. Es könnte aber ebenso gut eine stetige Massenabnahme der Pk sein, obwohl es nicht einzusehen ist, warum die größeren Pk, die doch einen geringeren Dampfdruck haben, rascher verdampfen sollen als die kleineren. In CO_2 blieb die Masse der Pk konstant, so daß in diesem Gase die Umladungen deutlich festgestellt werden konnten.

§ 9. Umladungen in CO_2. Die Ladungen, die die Pk in CO_2 beim ersten Bestrahlen mit der Hg-Lampe annehmen, zeigen (wie aus Tabelle 4 ersichtlich) dasselbe Verhalten wie die Pk in N_2. Es finden sich im allgemeinen an kleineren Pk kleinere Ladungen, an größeren größere. In dieser Hinsicht ist kein Unterschied zwischen gleich großen normal oder invers geladenen Pk. Die Ladungen liegen bis zum Radius etwa $1,7 . 10^{-5}$ cm bei ungefähr $0,7 . 10^{-10}$ elektrost. Einh. und Vielfachen davon, während sie bei größeren Radien um den Elektronenwert $4,4 . 10^{-10}$ elektrost. Einh. herumschwanken, bis zu Ladungen $40 . 10^{-10}$ elektrost. Einh., also etwa neun sogenannten Elementarquanten bei den Pk vom Radius 3 bis $4 . 10^{-5}$ cm. Der Grund dafür wird derselbe sein wie der in § 8 angeführte.

Mitunter gibt es aber auch bei größeren Radien ziemlich große Abweichungen vom Elektronenwert, die weit außerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtung liegen, wie z. B. Pk Nr. 22 mit einem Radius von $2,829 . 10^{-5}$ cm und einer ursprünglichen Ladung von $7,358 . 10^{-10}$ elektrost. Einh., die nicht auf den Elektronenwert zurückgeführt werden kann.

---

[1]) E. Meyer und W. Gerlach, l. c.

Tabelle 4. Hg in CO_2.

Pk Nr.	Radius $a.10^5$ cm	Vorzeichen	Ladung $e.10^{+10}$	$(e'-e).10^{+10}$	T_1	T_2	Bemerkungen
16	0,636	—	1,749		40		
31	0,703	—	1,094		35		
35	0,770	—	1,421		30		
35	0,770	—	2,732	1,311			spontane Umladung
35	0,770	—	1,410	1,322		300	
17	0,784	—	1,197		30		
20	0,818	—	3,171		27		
27	0,860	—	1,490		25		
9	0,887	—	0,760		24		
9	0,887	—	1,428	0,668			spontane Umladung
32	1,045	—	1,572		18		
32	1,045	—	3,132	1,560		90	
32	1,045	—	6,610	3,478			spontane Umladung
12	1,136	—	1,760		16		
12	1,136	—	3,592	1,832			
12	1,136	—	5,288	1,696			spontane Umladung
12	1,136	—	12,840	6,552			
10	1,153	+	1,664		16		
2	1,247	+	1,368		14		
1	1,312	+	1,697		13		
14	1,367	+	3,694		12		
14	1,367	+	13,625	9,931		12	
14	1,367	+	47,892	34,267		55	
14	1,367	+	82,025	34,133		300	
34	1,404	+	4,840		11		
40	1,437	—	4,450		11		
13	1,453	+	1,926		11		
13	1,453	+	3,814	1,888		300	nach 5 Min. Bestr.
6	1,486	+	2,720		10		nicht mehr umgeladen
39	1,567	+	1,218		9		
38	1,664	+	10,727		8		
38	1,664	+	30,748	20,021		20	
33	1,702	+	21,323		8		
33	1,702	+	44,671	23,348		60	
5	1,741	—	1,478		8		
3	1,774	+	1,118		7		
8	1,784	+	21,540		7		
8	1,784	+	8,975	12,565			spontane Umladungen
8	1,784	+	4,685	4,290			
7	1,975	+	8,460		6		
23	2,455	+	10,020		4		
23	2,455	+	20,741	10,721		7	
23	2,455	+	26,112	5,371		17	
11	2,628	+	18,240		3		
11	2,628	+	22,820	4,580			spontane Umladungen
11	2,628	+	18,650	4,170			
24	2,730	+	18,628		3		
24	2,730	+	45,421	26,793		15	
22	2,829	+	7,358		3		
22	2,829	+	10,644	3,286		6	
22	2,829	+	17,404	6,760		9	
				7,646		37	

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Pk Nr.	Radius $a.10^5$ cm	Vorzeichen	Ladung $e.10^{+10}$	$(e'-e).10^{+10}$	T_1	T_2	Bemerkungen
22	2,829	+	25,050				
30	2,960	+	15,728		3		
30	2,960	+	13,449	2,279			spontane Umladung
30	2,960	+	28,584	15,135		3	
30	2,960	+	52,963	24,379		10	
25	3,016	+	40,672		2,8		
25	3,016	+	70,350	29,678		30	
25	3,016	+	113,655	43,305		65	
26	3,123	+	23,086		2,7		
26	3,123	+	37,286	14,20		31	
26	3,123	+	64,370	27,084		30	
4	3,227	+	15,120		2,5		
21	3,574	+	28,789		2,1		
29	3,667	+	13,362		2,0		
29	3,667	+	22,135	8,773		3	
29	3,667	+	57,044	34,909		6	
29	3,667	+	79,184	22,140		11	
37	3,771	+	23,340		1,9		
37	3,771	+	26,119	2,779			spontane Umladung
37	3,771	+	48,973	22,854		4	
19	4,078	+	24,875		1,6		
19	4,078	+	30,243	5,368			
19	4,078	+	26,989	3,254			spontane Umladungen
19	4,078	+	22,365	4,624			
19	4,078	+	25,820	3,455			
19	4,078	+	57,289	31,469		6	
36	4,337	+	34,742		1,4		
36	4,337	+	48,987	14,245		6	
36	4,337	+	43,783	5,204			spontane Umladung
36	4,337	+	58,365	14,582		16	
36	4,337	+	77,128	18,763		25	

Die Umladungen in CO_2 traten infolge der Konstanz der Masse der Pk sehr deutlich hervor. Dabei unterscheiden sich die Pk, die eine ursprüngliche Ladung unter dem Werte $4,4 . 10^{-10}$ elektrost. Einh. haben, wesentlich von denen mit größeren Ladungen. Bei den ersten scheinen die Umladungen von der ursprünglichen Ladung am Pk abhängig zu sein. Wie aus Tabelle 4 zu entnehmen ist, sind die Ladungssprünge auf den Pk der ersten Art meistens ebenso groß wie die ursprünglichen Ladungen. Bei der weiteren Bestrahlung nehmen sie auch größere Ladungen auf, die aber immer ganze Vielfache dieser ersten Ladung sind. So nahm z. B. der Pk Nr. 12 nacheinander die folgenden Ladungen auf: 1,760, 3,592, 5,288, $12,840 . 10^{-10}$ elektrost. Einh., die sich mit einer Genauigkeit von 3 Proz. im Mittel als 1, 2, 3, 7 Vielfache der ersten Ladung darstellen lassen. Dabei sei erwähnt, daß die letzte Ladung,

obwohl nicht mit derselben Genauigkeit, sich ebenfalls als ganzes Vielfaches des Elektronenwertes auffassen läßt. Sie betrüge etwa $3 . 4{,}28 . 10^{-10}$ elektrost. Einh. Dies scheint für die Realität der obigen Ladungen und für die Unterteilung des Elementarquantums der Elektrizität zu sprechen.

Bei den größeren Ladungen über $4{,}4 . 10^{-10}$ elektrost. Einh. kann aber keine derartige Gesetzmäßigkeit bei den Umladungen festgestellt werden. Als Ladungssprünge kommen alle möglichen Stufen, von etwa einem Elektron bis zu Ladungen $43{,}305 . 10^{-10}$ elektrost. Einh., also etwa 10 sogenannte Elementarquanten in Betracht. Die Größe der Ladungssprünge scheint in diesem Bereiche vom Radius des Pk unabhängig zu sein. Während sich z. B. bei einem Pk vom Radius $1{,}36 . 10^{-5}$ cm ein Ladungssprung $34{,}2 . 10^{-10}$ elektrost. Einh. vorfindet, so kommen bei einem Radius $3{,}77 . 10^{-10}$ cm auch Ladungsunterschiede um $2{,}77 . 10^{-10}$ elektrost. Einh. vor.

Es sei noch hervorgehoben, daß die spontanen Umladungen (s. § 8) gewöhnlich nach einem sogenannten Elementarquantum oder nach einem Bruchteile dieses Wertes vor sich gegangen sind (s. Tabelle 4), während die erzwungenen Ladungssprünge mindestens zwei Elementarquanten betrugen, wenn sie überhaupt als Vielfache des Elektrons zu betrachten wären.

Die Frage, ob auch die großen Pk kleinere Ladungsunterschiede als $4{,}4 . 10^{-10}$ elektrost. Einh. aufweisen, war in N_2 wegen der Inkonstanz der Masse der Pk schwer zu entscheiden. In CO_2 konnte dies genau ermittelt werden. So zeigt z. B. der Pk Nr. 30 einen Ladungssprung $2{,}279 . 10^{-10}$ elektrost. Einh., also etwa die Hälfte des Elektrons. Ladungsunterschiede um $3 . 10^{-10}$ elektrost. Einh., sind auch noch bei Radien $4 . 10^{-5}$ cm, wie aus Tabelle 4 ersichtlich, nicht selten. Schließlich sei noch erwähnt, daß die Ladungen sowohl bei den negativ, wie auch bei den positiv geladenen Pk in der Regel nach der Bestrahlung größer werden. Dies kann hier, ebenso wie in N_2, als Beweis dafür gelten, daß die Ionisierung des Gases durch ultraviolette Strahlen, wenn sie überhaupt in diesem Bereiche zustande kommt, jedenfalls bei den vorliegenden Versuchen nicht in Betracht zu ziehen ist.

§ 10. Die photoelektrische Empfindlichkeit des Hg. Als Maß der photoelektrischen Empfindlichkeit wurden nach E. Meyer und W. Gerlach die sogenannten Verzögerungszeiten[1]) genommen. Es zeigte sich nämlich, daß die Pk nach dem Öffnen der Blende der Hg-Lampe sich

[1]) E. Meyer und W. Gerlach, l. c.

nicht augenblicklich aufladen, sondern daß sie dazu eine endliche Zeit brauchen. Es wird im folgenden gezeigt werden, daß die Verzögerungszeit vom Gase, von der Größe der Pk, von der Ladung und dem Potential abhängt.

a) Das Hg ist in N_2 auf die ultravioletten Strahlen viel empfindlicher als in CO_2. Die meisten Umladungen geschahen in N_2 spontan, wahrscheinlich schon unter dem Einfluß des kurzwelligen Bereiches des Bogenlichtes selbst. Bei der Bestrahlung mit der Hg-Lampe wechselten die Pk, namentlich die größeren, positiv geladenen, ihre Ladung so rasch, daß an eine Messung der Zeiten nicht zu denken war. Ob diese Erscheinung bloß vom Verhältnis l/a, der mittleren freien Weglänge zum Radius des Pk abhängt, oder ob die Natur des Gases selbst irgend eine Rolle dabei spielt, wird durch Versuche an demselben Pk bei verschiedenen Gasdrucken sich ergeben.

b) Da an größeren Pk gewöhnlich auch größere Ladungen gefunden wurden, war es sehr schwer, die Einflüsse der Größe der Pk und ihrer Ladung auf die Verzögerungszeit voneinander zu trennen. Dies war um so schwieriger, weil die Verzögerungszeit mit der Größe der Pk ab- und mit der Größe der Ladung zunimmt. Um die Verhältnisse aufzuklären, wurde die Abhängigkeit der Verzögerungszeit von der Ladung bei den Umladungen an ein und demselben Pk untersucht. Die Abhängigkeit von dem Radius wurde bei der ersten Bestrahlung mit der Hg-Linie ins Auge gefaßt. Störend wirkte ferner der Umstand, daß beim Einlassen der Pk in den Kondensator mehrere Pk auf einmal ins Gesichtsfeld gelangten. Es war unmöglich, einen von ihnen genau ins Auge zu fassen und so das Fangen der ersten Ladung zeitlich genau zu bestimmen. Als Maß der Verzögerungszeiten wurde deshalb schätzungsweise die Zeit des Verbleibens des Pk im Kondensator genommen. Je größer nämlich der Pk ist, desto rascher verläßt er das Gesichtsfeld; desto kürzere Zeit hat er Gelegenheit, von den Lichtstrahlen der Hg-Linie getroffen zu werden. Wenn z. B. ein Pk in einer Sekunde das Gesichtsfeld durchfällt und bevor er dieses verläßt, den Bewegungszustand ändert, muß geschlossen werden, daß seine Verzögerungszeit höchstens eine Sekunde gedauert hat. Die in den Tabellen 3 und 5 unter T_1 eingetragenen Werte sind die auf diese Weise geschätzten oberen Grenzen der Verzögerungszeiten. Daß die Schätzung auch den tatsächlichen Verhältnissen entspricht, wird im nächsten Paragraphen bei den Umladungen gezeigt. Die ganz kleinen Pk (etwa unter $0{,}6 \cdot 10^{-5}$ cm) waren photoelektrisch überhaupt unempfindlich. Sie haben sich auch nach fünf Minuten langer Bestrahlung nicht auf-

geladen. Daher konnten sie auch nicht gemessen werden. Somit ist die untere Grenze des gemessenen Radienintervalls gleichzeitig die untere Grenze der photoelektrischen Empfindlichkeit des Hg.

c) Bei den Pk in CO_2 wurden die Verzögerungszeiten bei den Umladungen genau gemessen. Im Augenblick des Öffnens der Blende der Hg-Lampe wurde die Uhr das erste Mal gestoppt und dann das zweite Mal im Falle einer sprunghaften Veränderung der vorher eingestellten Schwebespannung. So konnte die Verzögerungszeit bis auf Fehler, die nicht mehr als ein Zehntel einer Sekunde betragen, gemessen werden. In den Tabellen 3 und 4 sind die diesbezüglichen Zahlen abgerundet unter T_2 an-

Fig. 5. Hg in CO_2.

gegeben. Man sieht, daß die Verzögerungszeiten an ein und demselben Pk den auf ihm gerade sitzenden Ladungen proportional sind. Beim Vergleiche der Verzögerungszeiten an verschiedenen Pk muß noch die Abhängigkeit vom Radius in Rücksicht genommen werden.

In der Fig. 5 sind die Ladungen als Abszissen, die Verzögerungszeiten als Ordinaten aufgetragen. Die durch Linien verbundenen Punkte stellen die aufeinanderfolgenden Ladungen an ein und demselben Pk dar, dessen Radius oberhalb der Linie aufgeschrieben ist. Aus der Figur ist sowohl die Abhängigkeit der Verzögerungzeiten von dem Radius, wie auch von der Größe der Ladung der Pk deutlich zu entnehmen. Einerseits zeigen die Neigungen der Kurven die Zunahme der Verzögerungszeiten mit wachsender Ladung an ein und demselben Pk; andererseits sind aber die Kurven mit wachsendem Radius in die Richtung kleinerer

Ordinaten verschoben, ein Umstand, der wiederum auf die Zunahme der photoelektrischen Empfindlichkeit mit dem Radius des Pk schließen läßt.

d) Um schließlich noch die Abhängigkeit der Verzögerungszeiten von dem Potential des Pk zu untersuchen, wurden in der Fig. 6 die Verzögerungszeiten als Funktion der Potentiale aufgetragen.

Wie aus der Figur ersichtlich, nehmen die Verzögerungszeiten im allgemeinen mit dem Potential zu. Nun ist aber diese Beziehung hier nicht so eindeutig wie bei den Ladungen. Die Punkte streuen ziemlich stark, was sich zwanglos dadurch erklären läßt, daß da Pk verschiedener Größe miteinander verglichen wurden. Infolgedessen hat man hier mit zwei Einflüssen zu rechnen, die sich einander überlagern und das Bild

Fig. 6. Hg in CO_2.

verzerren. Die Messungsprotokolle der ausgeführten Messungen können aus Platzmangel hier nicht angegeben werden. Sie befinden sich aber im III. Physikalischen Institut der Universität Wien und stehen jedermann auf Verlangen zur Verfügung.

§ 11. Zusammenfassung. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich folgendermaßen kurz zusammenfassen:

1. Der photoelektrische Effekt an kleinen, durch Verdampfung in trockenen Gasen hergestellten Hg-Kugeln ist von der Größe dieser Hg-Pk abhängig. Die obere Grenze des inversen Photoeffektes (Abgabe positiver Ladung) liegt sowohl in N_2 wie in CO_2 bei ungefähr $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ cm, die untere Grenze des normalen Photoeffektes (Abgabe negativer Ladung) bei $1{,}9 \cdot 10^{-5}$ cm. Im Radienintervall 0,6 bis $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ cm geben die Pk nur positive Elektrizität, vom Radius $1{,}9 \cdot 10^{-5}$ cm aufwärts nur negative Elektrizität ab.

2. Das gemeinsame Radienintervall, wo beide Arten des Photoeffektes vorkommen, beträgt in beiden Gasen etwa $0,7 \cdot 10^{-5}$ cm.

3. Die Größe e der Ladungen, die die Pk bei der ersten Bestrahlung mit der Hg-Lampe aufnehmen, scheinen von der Größe der Pk abhängig zu sein. Dabei ist die Häufigkeit der Ladungen $0,6 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh., die etwa dem achten Teil des sogenannten Elementarquantums entsprechen, viel größer als die des Elektrons selbst.

4. Die Ladungssprünge scheinen bei den Pk vom Radius unterhalb $2 \cdot 10^{-5}$ cm durch ihre Anfangsladung bestimmt zu sein. Bei den größeren Pk kann zunächst keine derartige Gesetzmäßigkeit festgestellt werden.

5. Es gelang auch, an größeren Pk vom Radius über $3 \cdot 10^{-5}$ cm, bei welchen die Gültigkeit aller Voraussetzungen für die Anwendung des Stokes-Cunninghamschen Gesetzes (Kugelgestalt, Dichte usw.) außer Frage stehen, kleinere Ladungssprünge als um $4,4 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh., bis etwa zu der Hälfte des Elektrons, zu konstatieren.

6. Die Empfindlichkeit des Hg auf ultraviolettes Licht von der Wellenlänge 275 $m\mu$ hängt von dem umgebenden Gase, von der Größe der Pk, von der Ladung und dem Potential ab.

7. Es wurde gezeigt, daß die Ionisation der Gase, wenn sie unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes von der Wellenlänge 275 $m\mu$ überhaupt zustande kommt, auf die vorliegenden Resultate keinen Einfluß haben kann.

8. Die Frage, ob der Photoeffekt seinen Ursprung an der Oberfläche des Pk bzw. in dem an ihr adsorbierten Gase hat, oder aber im Innern des Körpers selbst zustande kommt, wird man erst beantworten können, wenn man denselben Pk bei verschiedenen Gasdrucken erzeugen und sein Verhalten bezüglich des Photoeffekts verfolgen wird.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität, im Mai 1924.

Über die Abhängigkeit der Dichte submikroskopischer Quecksilberkugeln von der Gasadsorption an ihrer Oberfläche.

Von **Emanuel Wasser** in Wien.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1924.)

Die von E. Regener aufgestellte und von M. König scheinbar experimentell bestätigte Hypothese, wonach das an der Oberfläche submikroskopischer Teilchen adsorbierte Gas die Unterschreitungen der Elektronenladung an diesen Pk vortäuschen soll, wird als nicht stichhaltig erwiesen. Die Unterschreitungen des Elementarquantums setzen sowohl in einem leichter verdichtbaren Gase, wie CO_2, wie in einem schwerer verdichtbaren Gase, wie N_2, ungefähr bei demselben Radius $2 \cdot 10^{-5}$ ein, im Widerspruch mit der Annahme von M. König. Außerdem müßte eine solche Gasschicht, wie eine Umschlagsrechnung zeigt, bei einem Radius des Metallkernes von $2 \cdot 10^{-5}$ cm eine Dicke $3 \cdot 10^{-5}$ cm haben und dementsprechend aus mehreren Hunderten von Molekellagen bestehen, ein Umstand, der nach den derzeitigen Erfahrungen als höchst unwahrscheinlich hingestellt werden muß.

§ 1. Einleitung. Um für die Unterschreitung des Elektronenwertes an submikroskopischen Teilchen, deren Kugelgestalt wie beim Hg gesichert erscheint, eine Erklärung zu geben, stellten einige Physiker die Hypothese auf, daß die Dichte dieser Teilchen kleiner sei als die des molaren Materials. Es würden demnach die nach dem Stokes-Cunninghamschen Gesetze unter der Voraussetzung der Dichte des kompakten Materials errechneten Radien, folglich auch das Gewicht der Probekörper (Pk) kleiner erscheinen, als sie in Wirklichkeit sind. So mußte z. B. R. Bär[1]) für die Dichte der von ihm untersuchten Pt-Teilchen 0,2 annehmen, damit die Ladungen dieser Teilchen den Elektronenwert erreichten. Besondere Schwierigkeiten macht dieses Problem auch bei kleinen Hg-Tröpfchen, wo man unter Verwendung der üblichen Widerstandsgesetze mindestens die Dichte 1 gebrauchen müßte, um auf den Wert des Elementarquantums zu kommen. — Meistenteils gab man sich keine Rechenschaft darüber, wie solche kleine Dichten zustande kommen sollten.

Nach E. Regener[2]) soll das an der Oberfläche der Pk adsorbierte Gas diese Verringerung der Dichte verursachen. Versuche, die als Stütze der Regenerschen Hypothese gelten sollen, wurden von

[1]) R. Bär, Ann. d. Phys. **67**, 157—200, 1922.
[2]) E. Regener, Berl. Ber. **192**, 632.

M. König[1]) ausgeführt. Dieser ging von der Annahme aus, „daß in einem Gase, welches, wie z. B. CO_2, sich leichter als Luft verdichtet, die Schicht (des Gases) eine größere Dicke haben und die Unterschreitungen dementsprechend schon bei größeren Radien einsetzen müßten“. Er fand in der Tat, daß derjenige Radius (kritischer Radius), von dem aus nach unten hin sich regelmäßig Unterschreitungen zeigten, bei Luft $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ cm, bei CO_2 dagegen $2{,}1 \cdot 10^{-5}$ cm beträgt. Es genügt aber bereits der Anblick der Königschen Kurven[2]), um sich davon zu überzeugen, daß die Regelmäßigkeit der erwähnten Erscheinung eine scheinbare ist. Ihr Grund liegt in der Willkür, mit der die einfachen Ladungen von den doppelten und mehrfachen getrennt wurden. Wie im folgenden gezeigt wird, sind die Ladungen an Teilchen vom Radius $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ cm und noch weit oberhalb bis etwa $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ cm, die König als einfache betrachtet hat, noch aus kleineren Ladungen zusammengesetzt. Beispielsweise wurde bei einem Pk vom Radius $0{,}94 \cdot 10^{-5}$ cm, also bei einem Radius, wo König eine Ladung $1{,}86 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh. als einfache betrachtet, vom Verfasser noch eine Ladung $0{,}638 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh., also etwa der dritte Teil, gemessen. Außerdem scheint es sehr unplausibel zu sein, daß eine Gasschicht einen so großen Einfluß auf die Dichte der Pk von großem spezifischen Gewichte wie bei Hg haben könnte. Sie müßte denn aus sehr vielen Molekellagen bestehen, wie es König selbst zugibt[3]). Um eine Vorstellung von den Dimensionen solcher Gasschichten zu geben, die notwendig wären, um eine Ladung $0{,}6 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh. an einem Pk von der Größe $0{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm auf die Elektronenladung zu bringen, sei hier ein Beispiel von den von König gemessenen Hg-Kugeln durchgerechnet. Das Teilchen Nr. 14a, b (Tab. 1 Hg in Luft) vom Radius $0{,}553 \cdot 10^{-5}$ cm hat eine einfache Ladung $0{,}6 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh. Nimmt man an, daß diese Ladung in Wirklichkeit ein Elektron darstelle, und setzt man den Wert $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh. in die Gleichung

$$eE_0 = mg \qquad (1)$$

(E_0 = Schwebespannung in elektrost. Einh.) ein, so ergibt sich als Gewicht des Pk der Wert $0{,}774 \cdot 10^{-10}$. Ferner folgt aus:

$$mg = \frac{v_f}{B} \qquad (2)$$

[1]) M. König, ZS. f. Phys. **11**, 253—259, 1922.
[2]) M. König, l. c.
[3]) M. König, l. c.

für die Beweglichkeit der Wert $1,72 . 10^7$ und für den Gesamtradius (Hg + Gasschicht) aus:

$$B = \frac{1 + A\frac{l}{a}}{6\pi\mu a} \tag{3}$$

der Wert $2,29 . 10^{-5}$ cm. Aus den obigen Zahlen ergibt sich die mittlere Dichte des ganzen Komplexes zu 1,51. Damit aber der Pk bei dieser mittleren Dichte den oben angegebenen Wert des Gesamtgewichtes erreicht, müßte der Kern einen Radius $1,1 . 10^{-5}$ cm haben, während die Dicke der ihn umgebenden Gasschicht $1,19 . 10^{-5}$ cm betragen würde. Dabei wurde hier angenommen, daß die Schicht in gasförmiger Form den Pk umgibt. Nimmt man die durch nichts begründete Hypothese an, daß das Gas in seinem dichtesten Zustand[1]) an der Oberfläche haftet, so verschiebt sich der Wert für die Dicke der Gasschicht um etwa vier Einheiten der zweiten Dezimalstelle nach oben, während der Radius des Kernes entsprechend kleiner wird.

Aus diesem Beispiele folgt, daß die Gasschicht, die also eine Dicke von $1,2 . 10^{-5}$ cm haben müßte, aus mehreren Hunderten von Molekellagen bestehen würde. Nun sind aber bisher die Kräfte nicht bekannt, die eine so große Gaskugel zusammenhalten könnten. Es schien also sehr wahrscheinlich zu sein, daß die Ursache der von König gefundenen scheinbaren Gesetzmäßigkeit lediglich in den Versuchsbedingungen, wie Potentialdifferenz an den Platten des Kondensators, Art der Ionisierung und Erzeugung der Hg-Teilchen usw., zu suchen ist. Die vorliegende Arbeit soll eine Überprüfung dieser Verhältnisse geben und zeigen, inwieweit die Ladungen kleiner Hg-Kugeln von ihnen abhängig sind.

§ 2. Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie die in der Arbeit über den Photoeffekt[2]) beschriebene. Als Ionisator diente außer der Quarz-Quecksilberdampflampe ein Radiumpräparat, um womöglich den Unterschied im Aufladen der Pk feststellen zu können.

Als erstes Gas, in dem die Pk untersucht werden sollten, wurde statt Luft N_2 gewählt. Bei der Oxydierbarkeit des Hg wäre es möglich, daß die Pk sogar bei mäßigem Erhitzen in Luft an der Oberfläche leicht oxydierten. Dies würde aber erstens auf den Photoeffekt störend wirken, und zweitens könnte es nicht ohne Einfluß auf die Dichte der Pk bleiben. Nun steht aber N_2 in seinen Eigenschaften sowohl bezüglich des Reibungskoeffizienten wie der Dichte der Luft sehr nahe, so daß

[1]) Dichte der Flüssigkeit.

[2]) ZS. f. Phys. **27**, 203, 1924.

ein direkter Vergleich mit den Resultaten Königs in Luft ermöglicht ist. Bei der hohen Reinheit des hier verwendeten N_2 war jede Gefahr der Oxydation ausgeschlossen. Das Hg wurde in einem Quarzrohr verdampft, nachdem man sich überzeugt hatte, daß das Rohr auch nach längerem Erhitzen selbst nie Teilchen abgab.

Der Berechnung der Ladungen und Radien der Pk wurde das Stokes-Cunninghamsche Gesetz unter Verwendung der Konstante $A = 0{,}815$ zugrunde gelegt. Dies geschah, um die Resultate der vorliegenden Arbeit mit denen von König direkt vergleichen zu können. Der Wert des sogenannten Elementarquantums liegt, wenn man mit dieser Konstante, statt mit der von R. A. Millikan angegebenen 0,708, rechnet, zwischen 4,3 bis $4{,}5 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh. Im folgenden soll also unter Elementarquantum immer der Wert etwa $4{,}4 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh. verstanden werden.

§ 3. Wäre die Annahme von M. König, daß die Gasschichten die Ursache der Unterschreitungen des Elektronenwertes sind, richtig, so müßten in N_2, einem schwerer verdichtbaren Gase als CO_2, die Subelektronen erst bei kleineren Radien einsetzen, während sich in CO_2 der Einfluß der Gasschichten schon bei größeren Radien bemerkbar machen müßte. Nun zeigen aber die Fig. 1 und 2 ein ganz anderes Bild.

In Fig. 1 sind als Punkte die Ladungen und Radien derjenigen Pk, die durch Radium geladen wurden, eingezeichnet, während die Kreuze die Ladungen der durch ultraviolettes Licht geladenen Pk darstellen sollen. Dieser Unterschied im Aufladen der Pk wurde hervorgehoben, um die verschiedenen Arten der Ionisierung einmal im Gase, das andere Mal im Körper selbst miteinander vergleichen zu können[1]). Die in Fig. 1 und 2 eingezeichneten Kurven sind die von M. König konstruierten Linien, die eine Abhängigkeit der Ladung vom Teilchenradius hätten darstellen sollen.

Die vorliegenden graphischen Darstellungen zeigen aber keine derartige Beziehung zwischen den Radien und Ladungen. Die Punkte liegen auf keiner wie immer gearteten Kurve, vielmehr erfüllen sie bis zum Radius etwa $2 \cdot 10^{-5}$ cm die ganze Fläche gleichmäßig. In N_2 (Fig. 1) gibt es sogar ein Radienintervall, wo die einfachen Ladungen von derselben Größenordnung sind, unabhängig von der Größe der Pk. In diesem Intervall von $0{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm bis $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ cm scheinen die Ladungen dasselbe Quant $0{,}6 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh., also etwa den

[1]) Siehe die vorhergehende Arbeit über den photoelektrischen Effekt.

achten Teil des Elektrons, aufzuweisen (Fig. 3). Der sogenannte kritische Radius, von dem aus aufwärts nur Elektronen vorkommen sollten, wenn

Fig. 1. Hg in N_2.

Fig. 2. Hg in ω.

man bei der vorliegenden Verteilung der Ladungen von einem derartigen Radius überhaupt sprechen darf, würde in N_2 bei etwa $2 \cdot 10^{-5}$ cm liegen.

Vom Radius $2 . 10^{-5}$ cm aufwärts kommen vorwiegend größere Ladungen vor, die sich mit kleinerer oder größerer Genauigkeit als Vielfache des Wertes $4,4 . 10^{-10}$ elektrost. Einh. darstellen lassen. Da diese Ladungen meistens zu groß waren, als daß sie in die Zeichnung eingetragen werden könnten, wurde bei ihnen der größte gemeinschaftliche Teiler durch die Umladungen bestimmt und dieser dann in die Figur eingezeichnet. Die Zahlen oberhalb der Kreuze sind die Faktoren, mit denen die betreffenden Ladungen zu multiplizieren sind, um auf die wirklich gemessenen Ladungen zu kommen. Die Häufigkeit des Elektronenwertes ist aber auch in diesem Intervalle viel kleiner als die der Ladungen $0,6 . 10^{-10}$ elektrost. Einh. in dem Intervall bis $2 . 10^{-5}$ cm (s. Fig. 3). Mitunter gibt es auch an Pk vom Radius über $2 . 10^{-5}$ cm kleinere Ladungen, wie z. B. Pk Nr. 46 vom Radius $2,134 . 10^{-5}$ cm, der eine Ladnng $2,278 . 10^{-10}$ elektrost. Einh. aufweist.

In CO_2 zeigt sich dieselbe Erscheinung, nur daß die Ladungen im allgemeinen hier etwas höher liegen (s. Fig. 2). Im Intervall 0,7 bis $1,8 . 10^{-5}$ cm sind auch hier, ähnlich wie in N_2, die Ladungen ungefähr von derselben Größenordnung unabhängig vom Teilchenradius. Während aber in N_2 in einem größeren Radienintervalle die Ladung $0,6 . 10^{-10}$ elektrost. Einh. eine größere Häufigkeit aufzuweisen scheint, so zeigt sich in CO_2 dieselbe Erscheinung bei einer Ladung $1,4 . 10^{-10}$ elektrost. Einh. (s. Fig. 3). Ebensowenig wie in N_2 kann in CO_2 von einem Grenzradius die Rede sein. Denn hier finden sich sowohl beim kleineren Pk, wie z. B. Pk Nr. 12 (Tabelle 2) vom Radius $1,136 . 10^{-5}$ cm, Ladungen von $12,84 . 10^{-10}$ elektrost. Einh., wie auch bei größeren Pk, z. B. Pk Nr. 3 mit einem Radius $1,774 . 10^{-5}$ cm, Ladungen von $1,118 . 10^{-10}$ elektrost. Einh., also ungefähr der vierte Teil des Elementarquantums. Der Radius, von dem aus aufwärts keine ersten Ladungen, die kleiner als $4,4 . 10^{-10}$ elektrost. Einh. wären, vorkommen, wäre in CO_2 etwa $1,8 . 10^{-5}$ cm[1]).

Zusammenfassend kann also über den sogenannten kritischen Radius folgendes ausgesagt werden: 1. In N_2 liegt er bei ungefähr $2,0 . 10^{-5}$ cm, 2. in CO_2 bei $1,8 . 10^{-5}$ cm, also beinahe wie in N_2.

Da aber die CO_2 ein leichter verdichtbares Gas als N_2 ist und infolgedessen ihren Einfluß schon bei größeren Radien geltend machen müßte, ergibt sich ein Widerspruch mit der oben erwähnten Annahme

[1]) Es sei erwähnt, daß F. Ehrenhaft schon im Jahre 1910 bemerkt hatte, daß die Subelektronen nur an Pk vom Radius unterhalb $3 . 10^{-5}$ cm sich vorfinden.

Tabelle 1. Hg in N_2.

Pk Nr.	Radius $a \cdot 10^5$	Ladung $e \cdot 10^{10}$	Pk Nr.	Radius $a \cdot 10^5$	Ladung $e \cdot 10^{10}$
1*[1]	0,636	0,996	14*	1,456	1,435
7*	0,758	0,642	39	1,596	1,685
22	0,785	0,641	17*	1,685	1,478
22	0,785	1,134	34	1,80	3,740
20	0,786	0,499	44	1,866	1,840
45	0,790	0,594	44	1,866	0,906
2*	0,821	0,704	44	1,866	1,798
4*	0,846	0,755	44	1,866	2,60
12*	0,930	1,121	44	1,866	3,515
6*	0,942	1,753	51	1,965	25,62
29	0,948	0,638	46	2,134	2,278
13*	0,951	0,637	48	2,820	33,78
11*	1,032	1,172	56	2,854	58,30
30	1,062	0,662	32	2,952	17,09
5*	1,065	1,238	60	3,027	67,12
19	1,072	4,490	58	3,087	53,55
3*	1,182	0,938	23	3,174	15,10
35	1,204	0,690	47	3,138	8,40
15*	1,204	1,510	47	3,138	4,32
9*	1,207	0,670	43	3,284	31,64
27	1,209	0,784	43	3,284	27,08
27	1,209	1,565	44	3,587	14,10
27	1,209	0,798	36	3,655	105,6
27	1,209	2,445	21	3,904	25,88
16*	1,324	1,236	50	4,246	30,10
16	1,324	0,664	49	5,061	38,36
18*	1,333	0,678	53	5,409	123,3
10*	1,361	1,356	26	5,459	221,0
42	1,416	1,757	54	7,208	336,1

von M. König. Somit ist klargelegt worden, daß Gasschichten, die wahrscheinlich mono- oder höchstens bimolekular sein dürften[2]), keinen derartigen Einfluß auf die Masse der Hg-Kugeln haben können, daß sie für die Unterschreitungen des Elektronenwertes verantwortlich gemacht werden könnten.

§ 4. Die Fig. 3 stellt die Häufigkeit der einzelnen Ladungen, wie sie an verschiedenen Pk gemessen wurden, dar. Als Abszisse sind die Ladungen bis $6 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh. eingetragen. Die Häufigkeit einer Ladung wird durch die übereinander gezeichneten Punkte in willkürlichem Maßstabe repräsentiert.

Wie aus der Fig. 3 unten (Hg in N_2) ersichtlich, scheint in N_2 die Ladung $0{,}65 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh. die größte Häufigkeit aufzuweisen.

---

[1]) Die mit Sternen versehenen Nummern bezeichnen diejenigen PK, welche mit Radium geladen wurden. Alle anderen wurden mit der Hg-L. geladen.

[2]) Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2221, 1916; **40**, 1361, 1918.

In CO_2 liegt ein, wenn auch nicht so ausgeprägtes, Maximum bei einer Ladung $1{,}4 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh. Die Häufigkeit der Ladungen um $4{,}4 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh. ist in beiden Fällen viel kleiner als diejenige der vorerwähnten Ladungen. Diese Tatsache hat mich zum Gedanken

Tabelle 2. Hg in CO_2.

Pk Nr.	Radius $a \cdot 10^5$	Erste Ladung $e_1 \cdot 10^{10}$	Zweite Ladung $e_2 \cdot 10^{10}$	Dritte Ladung $e_3 \cdot 10^{10}$	Vierte Ladung $e_4 \cdot 10^{10}$
16	0,636	1,749	—	—	—
31	0,703	1,094	—	—	—
35	0,770	1,421	2,732	1,368	—
17	0,784	1,197	—	—	—
20	0,818	3,171	—	—	—
27	0,860	1,490	—	—	—
9	0,887	0,760	1,428	—	—
32	1,045	1,572	3,132	6,610	—
12	1,136	1,760	3,592	5,288	12,840
10	1,153	1,664	—	—	—
2	1,247	1,368	—	—	—
1	1,312	1,697	—	—	—
14	1,367	3,694	13,625	47,892	82,025
34	1,404	4,840	—	—	—
40	1,437	4,450	—	—	—
13	1,453	1,926	3,814	—	—
6	1,486	2,720	—	—	—
39	1,567	1,218	—	—	—
38	1,664	10,727	30,748	—	—
33	1,702	21,323	44,671	—	—
5	1,741	1,478	—	—	—
3	1,774	1,118	—	—	—
8	1,784	21,540	8,975	4,685	—
7	1,975	8,460	—	—	—
23	2,455	10,020	20,741	26,112	—
11	2,628	18,240	22,820	18,650	—
24	2,730	18,628	45,421	—	—
22	2,829	7,538	10,644	17,404	25,050
30	2,960	15,728	13,449	28,584	52,963
25	3,016	40,672	70,350	113,655	—
26	3,123	23,086	37,286	64,370	—
37	3,771	23,340	26,119	48,973	—
19	4,078	24,875	30,243	26,989	22,365
36	4,377	34,742	48,987	43,783	58,365

geführt, ob sich alle gemessenen Ladungen nicht als ganze Vielfache eines kleineren Quantes unter Verwendung einer entsprechenden Konstante darstellen ließen. Als dieses Quant wurde der Wert $0{,}65 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh. zunächst gewählt, der die größte Häufigkeit gezeigt hatte und bei den Umladungen immer wieder hervortrat. Der Versuch wurde aber aufgegeben, nachdem es sich herausgestellt hat, daß die Abweichungen

von den Multiplen größer waren, als die Genauigkeit der Meßmethode es erwarten läßt.

Wiewohl also der Versuch, alle Ladungen als ganze Vielfache einer einzigen Ladung darzustellen, gescheitert ist, wollen wir versuchen, das größte gemeinschaftliche Maß der Ladungen, die ein und derselbe Pk hintereinander angenommen hat, zu bestimmen. Dazu wählen wir aber

Fig. 3. Hg in N_2.

nicht das logisch einwandfreie Verfahren, die Einengungsmethode von F. Ehrenhaft und D. Konstantinowsky[1]), sondern das beiläufige Quantierungsverfahren von R. A. Millikan[2]), welches zu diesem Zwecke ausreichen dürfte.

Tabelle 3 bringt ein Beispiel einer durch Zusatz von 0,9 Proz. Pb stabilisierten Hg-Kugel. In der ersten Spalte sind die Steiggeschwindig-

Tabelle 3 (70a). Pk Nr. 66. Hg in N_2 positiv.

$v_s \cdot 10^3$	$(v_s' - v_s) \cdot 10^3$	$v_f \cdot 10^3$	$(v_f + v_s) \cdot 10^3$	n	$\frac{1}{n}(v_s' - v_s) \cdot 10^3$	n'	$\frac{1}{n'}(v_f + v_s) \cdot 10^3$
3,904	4,306	4,195	8,099	1	4,306	2	4,049
8,210	4,240	4,195	12,405	1	4,240	3	4,135
12,450	3,945	4,195	16,645	1	3,945	4	4,161
8,505	4,335	4,195	12,700	1	4,335	3	4,233
12,840	3,740	4,195	17,035	1	**3,740**	4	4,259
16,580	4,050	4,195	20,775	1	4,050	5	4,155
12,530	4,350	4,195	16,725	1	4,350	4	4,181
8,180	8,730	4,195	12,375	2	**4,365**	3	4,125
16,910	8,580	4,195	21,105	2	4,290	5	4,221
8,330	—	4,195	12,525	—	—	3	4,175
				Mittel . . .	4,180		4,169

$a = 1{,}223 \cdot 10^{-5}$ cm $\quad mg = 1{,}017 \cdot 10^{-10}$ $\quad$ Steigsp. 77,2 V.

[1]) F. Ehrenhaft u. D. Konstantinowsky, Ann d. Phys. **63**, 773—815, 1920.
[2]) R. A. Millikan, Phys. Rev. **2**, 108—143, 1913.

keiten im elektrischen Felde, in der zweiten die Unterschiede zweier aufeinanderfolgender Geschwindigkeiten, in der dritten die Fallgeschwindigkeit, in der vierten die Summe der Fall- und Steiggeschwindigkeiten, in der fünften die Zahlen, durch die man den jeweiligen Unterschied der Steiggeschwindigkeiten dividieren muß, um die Zahlen der sechsten Spalte zu bekommen, in der achten die größten gemeinschaftlichen Teiler von $v_f + v_s$ angegeben, die Zahlen der siebenten Spalte haben dieselbe Bedeutung, wie die in der fünften.

In der vorstehenden Tabelle findet man ein ähnliches Bild wie in den entsprechenden Tabellen von Millikan. Trotz der ziemlich großen Schwankungen stimmen die beiden Mittel auf 0,3 Proz. überein.

Es ergab sich auf diese Weise: $e_0 = 0{,}754 \,.\, 10^{-10}$ elektrost. Einh., also wieder der ungefähr sechste Teil des sogenannten Elementarquantums. Auf ähnliche Art wurden auch andere stabilisierte Hg-Kugeln (insgesamt 10) behandelt, bei welchen sich dasselbe Resultat ergab.

Nun könnte man gegen diesen Wert den Einwand erheben, daß infolge der Gasschichten das mg zu klein berechnet worden ist und daß dieser Wert in Wirklichkeit das Elementarquantum darstellt. Um darauf eine Antwort zu geben, möge hier noch einmal eine Überschlagsrechnung, ähnlich der in der Einleitung angegebenen, durchgeführt werden. Damit aus der Gleichung 1 für e der Wert $4{,}4 \,.\, 10^{-10}$ elektrost. Einh. resultiert, muß man für mg den Wert $6{,}435 \,.\, 10^{-10}$ einsetzen. Daraus ergibt sich die Beweglichkeit zu $0{,}652 \,.\, 10^{7}$ und der Gesamtradius (Hg + Gasschicht) zu $5{,}33 \,.\, 10^{-5}$ cm. Daraus folgt wieder für den Kern der Radius $2{,}26 \,.\, 10^{-5}$ cm, für die Gasschicht die Dicke $3{,}07 \,.\, 10^{-5}$ cm.

In dem Maße, wie die Wahrscheinlichkeit für die Existenz einer Gasschicht (nach Regener) von den Dimensionen $3 \,.\, 10^{-5}$ cm geringer wird, steigt die Wahrscheinlichkeit für die Realität der Ladungen von der Größenordnung 0,6 bis $0{,}7 \,.\, 10^{-10}$ elektrost. Einh.

Zusammenfassung.

1. Zwischen den nach Stokes-Cunningham berechneten, an größeren Pk im allgemeinen größeren Ladungen und Radien submikroskopischer Hg-Kugeln besteht keine derartige Beziehung, daß die Ladungen mit den Radien der Pk regelmäßig abnehmen. Es gibt vielmehr sowohl in N_2 wie in CO_2 Radienintervalle, in denen die Ladungen unabhängig von den Radien der Pk annähernd von derselben Größe sind.

2. Der Radius, von dem aus aufwärts vorwiegend Ladungen von der Größenordnung des Elementarquantums und größere als dieses vorkommen, wurde in dieser Arbeit in N_2 bei etwa $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ cm, in CO_2 bei $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm, also ungefähr bei demselben Radius wie in N_2 gefunden.

3. Diese Tatsache widerspricht aber der Annahme von M. König, daß in einem Gase, welches, wie z. B. CO_2, sich leichter als N_2 (Luft) verdichtet, die Gasschicht eine größere Dicke haben und die Unterschreitungen dementsprechend schon bei größeren Radien einsetzen müßten.

4. Wollte man die Unterschreitungen des Elektronenwertes unter Zuhilfenahme der Regenerschen Hypothese erklären, so müßte man die ganz unwahrscheinliche Annahme machen, daß die Gasschicht bei einem Metallkern vom Halbmesser $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ cm eine Dicke $3 \cdot 10^{-5}$ cm besitzt, also aus mehreren Hunderten von Molekellagen besteht. Für diese Hypothese besteht aber kein Anhaltspunkt.

5. Die Ladungen, die die Pk im Radienintervall 0,6 bis $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ cm unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes und dem eines Radiumpräparates aufnehmen, unterscheiden sich ihrer Größe nach nicht wesentlich voneinander.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität, im Mai 1924.

Die Brownsche Bewegung desselben Probekörpers bei verschiedenen Gasdrucken.

Von **S. Landman** in Wien.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1924.)

Es wird zum ersten Male die Brownsche Bewegung desselben Probekörpers im Ehrenhaftschen Kondensator bei verschiedenen abnehmenden Gasdrucken untersucht. Der Mittelwert der Loschmidtschen Zahl N stimmt mit den üblichen Werten zwar überein, doch schwanken die Einzelwerte insbesondere auch bei niederen Gasdrucken von $N = 3{,}4 \,.\, 10^{23}$ bis $N = 13{,}10^{23}$.

§ 1. Zweck der Untersuchung. Die bisherigen Untersuchungen der Brownschen Bewegung beschränkten sich lediglich darauf, ein und denselben Probekörper nur bei einem Gasdruck zu untersuchen. In dieser Arbeit wird zum erstenmal der Versuch unternommen, ein und denselben Probekörper bei verschiedenen Gasdrucken in bezug auf seine Brownsche Bewegung zu untersuchen. Dieser Weg bietet ersichtlicherweise einen großen Vorteil. Denn, wenn bisher eine Prüfung der Theorie der Brownschen Bewegung nur möglich war, indem man die Größe des Probekörpers auf einem anderen Wege (Widerstandsgesetz, optische Methode) ermittelte und mit dem aus der Brownschen Bewegung folgenden Wert verglich, so gestattet das hier eingeschlagene Verfahren, die Theorie der Brownschen Bewegung ohne Heranziehung anderer Gesetze experimentell zu prüfen. Man kann dann natürlich auch einen Vergleich zwischen der Größenbestimmung aus der Brownschen Bewegung und einem Widerstandsgesetz durchführen.

§ 2. Die Versuchsanordnung. Die Messung wurde an Öltröpfchen mit der Versuchsanordnung von Ehrenhaft in dem von diesem geleiteten Institut ausgeführt. Der Kondensator war mit einer Pumpvorrichtung versehen. Durch vorsichtiges Öffnen von Kapillaren konnte das Gas weggepumpt werden. Um das Teilchen während des Pumpens im Gesichtsfelde zu erhalten, war die obere Platte nach Fletcherschem[1]) Muster unterteilt. Diese Vorrichtung ermöglicht es, den Probekörper immer in die Mitte des Gesichtsfeldes zu ziehen[2]). Als Beobachtungsoptik diente ein vollkommenes Dunkelfeld. Als Lichtquelle wurde eine 20 Amp. Bogen-

[1]) H. Fletcher, Phys. Rev. 4, 440, 1914.

[2]) Die Konstruktion des Kondensators sowie der Pumpvorrichtung wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit von J. Mattauch ausführlich beschrieben werden.

lampe und als Beleuchtungsobjektiv Reichert 3 benutzt. Für das senkrecht auf die beleuchtenden Strahlen justierte Mikroskop wurde als Objektiv Reichert 3 benutzt. Die Ölteilchen wurden mechanisch mittels eines Glaszerstäubers zerrissen und durch einen Stickstoffstrom, welcher einen Cu-Ofen und Vorlagen von Watte, Glaswolle und P_2O_5 passierte, in den Kondensator getrieben. Für die Zeitregistrierung wurden elektromagnetisch auszulösende Stoppuhren verwendet.

Durch diese Vorrichtungen gelang es nach Ehrenhaft, denselben Probekörper beliebig oft zu heben und dann im Schwerefelde herunterfallen zu lassen und diesen Vorgang messend zu verfolgen. Sodann wurde das Gas um den Probekörper weggepumpt und bei einem folgenden Druck dieselbe Manipulation ausgeführt. Dies wurde bei einem und demselben Probekörper bei verschiedenen Gasdrucken durchgeführt. Sodann gelang es manchmal, erneuert Gas bis auf Atmosphärendruck in den Kondensator einzulassen und wieder eine Fall- und Steigzeitenserie an demselben Probekörper zu messen.

Den Berechnungen wurden die bekannten Formeln von Einstein[1]), Fletcher[2]), Schrödinger[3]), Smoluchowski[4]) und Weiss[5]) und die nachfolgenden Konstanten zugrunde gelegt:

$$R = 8{,}32 \,.\, 10^7,\ N = 6{,}06 \,.\, 10^{23},$$

Reibungskoeffizient des Stickstoffes: $\mu = 1{,}76 \,.\, 10^{-4}$; mittlere freie Weglänge: $l = 9{,}17 \,.\, 10^{-4}$. Die Temperatur wurde bei jeder Messung abgelesen und ist in den Messungsprotokollen angegeben. Die Dichte des verwendeten Öls betrug bei Partikel Nr. 7: 0,924; bei Partikel Nr. 15, 17, 18, 24, 28: 0,930; bei Partikel Nr. 117, 130, 133: 0,927.

§ 3. Besprechung der Versuchsergebnisse. Es sollen zunächst jene Resultate besprochen werden, die sich ergeben, wenn man ein und denselben Probekörper bei verschiedenen Gasdrucken beobachtet.

Nach der Einsteinschen Formel[6]) ist das mittlere sekundliche Verschiebungsquadrat direkt proportional der Beweglichkeit der Partikel. Bei Teilchen, deren Radius mit der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle vergleichbar ist, tritt an Stelle des Widerstandsgesetzes von

[1]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 549, 1905. (Ostwalds Klas. Nr. 199.)
[2]) H. Fletcher, Phys. Rev. **4**, 440, 1914.
[3]) E. Schrödinger, Phys. ZS. **16**, 289, 1915.
[4]) M. v. Smoluchowski, Phys. ZS. **16**, 318, 1915. (Ostwalds Klas. Nr. 207.)
[5]) E. Weiss, Wiener Ber. **120** [2a], 1029, 1911.
[6]) A. Einstein, l. c.

Stokes das von Cunningham[1]) korrigierte. Die Beweglichkeit ist dann definiert zu:

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left(1 + A\frac{l}{a}\right).$$

Der von Cunningham angegebene numerische Wert des Faktors A (0,815 bzw. 1,63) wurde von Zerner[2]) richtiggestellt und lautet 1,40 bzw. 1,575. M. Knudsen und S. Weber[3]) haben an großen Kugeln experimentell ein Widerstandsgesetz ermittelt und fanden für die Beweglichkeit den Ausdruck:

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left[1 + \left(0{,}683 + 0{,}354\, e^{-1{,}845\frac{a}{l}}\right)\frac{l}{a}\right],$$

worin μ den Reibungskoeffizienten des Gases und l die nach O. E. Meyer definierte mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle bedeutet. Nach Einführung der in dieser Arbeit benutzten Definition der freien Weglänge (Boltzmann) lautet das Gesetz:

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left[1 + \left(0{,}7725 + 0{,}4001\, e^{-1{,}6304\frac{a}{l}}\right)\frac{l}{a}\right]. \qquad (1)$$

Das Stokes-Cunninghamsche Widerstandsgesetz ist von der Form:

$$B = \alpha + \beta l,$$

liefert also eine lineare Beziehung zwischen der Beweglichkeit und der mittleren freien Weglänge, während nach dem Knudsen-Weberschen Fallgesetz, in welchem der Faktor A selbst noch eine Funktion des Druckes ist, die Beweglichkeit, als Funktion der mittleren freien Weglänge aufgetragen, eine Kurve ergibt. Da das $\bar{\lambda}^2$ der Beweglichkeit proportional ist, soll es dasselbe Gesetz befolgen.

In Fig. 1 sind die Beweglichkeiten, die nach der Einsteinschen Formel ausgerechnet sind, als Funktion der mittleren freien Weglänge aufgetragen[4]).

Aus der Figur sieht man, daß die Punkte der Partikel 15, 18 und 117 sich durch eine Gerade, der Partikel 130 durch eine nach oben konkave Kurve approximieren lassen. Anders liegt der Tatbestand bei Partikel 17, trotzdem auch hier die Beweglichkeit mit abnehmendem Druck zunimmt. Bei Partikel 24 entspricht sogar einem niedrigeren Druck eine kleinere Beweglichkeit. Trotzdem die vier ersten Partikel sich schön ausgleichen lassen, muß doch bemerkt werden, daß sie die

---

[1]) E. Cunnigham, Proc. Roy. Soc. (A) **83**, 357, 1910.

[2]) F. Zerner, Phys. ZS. **20**, 546, 1919.

[3]) M. Knudsen und S. Weber, Ann. d. Phys. **36**, 981, 1911.

[4]) ⊖ sind die Punkte der Partikel Nr. 17, △ der Partikel Nr. 24.

theoretischen Kurven nicht wiedergeben, was aber unter Berücksichtigung der Schrödingerschen Fehlergrenzen[1]) bei einigen Partikeln der Fall ist. Ob diese Abweichung von der theoretischen Kurve immer in demselben Sinne erfolgt, wird noch untersucht werden.

Fig. 1.

In den Tabellen 1 bis 6 sind die Resultate der bei verschiedenen Drucken gemessenen Partikel zusammengestellt.

p bedeutet den Gasdruck in Millimeter Hg, $\overline{\lambda^2}$ das mittlere sekundliche Verschiebungsquadrat[2]), B die Beweglichkeit, $N \,.\, mg$ und $N \,.\, e$[3]) das Produkt aus der Loschmidtschen Zahl in das Gewicht bzw. die Ladung der Partikel, $\mathfrak{E}^*$ die Schwebespannung[4]), n_f die Anzahl der Fall-, n_s die Anzahl der Steigzeiten.

---

1) E. Schrödinger, l. c.

2) Für die Berechnung der $\overline{\lambda^2}$ wurde die Weisssche Formel in der Form, die ihr Smoluchowski gegeben hat, verwendet.

3) Über die Beziehungen für die Berechnung der $N \,.\, mg$ und $N \,.\, e$, des Radius und der Ladung des Probekörpers sowie der Loschmidtschen Zahl siehe z. B. E. Schmid, Wiener Ber. **129** [2a], 813, 1920.

4) Unter Schwebespannung versteht man jene Spannung, bei der die Partikel gerade schwebt. Aus den Gleichungen

$$v_f = B \,.\, mg, \quad v_s = B(e\mathfrak{E} - mg) \text{ und } \mathfrak{E}^* e = mg$$

ergibt sich für die Schwebespannung der Wert:

$$\mathfrak{E}^* = \frac{v_f}{v_f + v_s}\,\mathfrak{E}.$$

Tabelle 1. Partikel Nr. 15.

p	$\bar{\lambda}^2 \cdot 10^6$	$B \cdot 10^{-7}$	$N \cdot mg \cdot 10^{-14}$	$N \cdot e \cdot 10^{-14}$	$\mathfrak{E}^*$	n_f	n_s
747,1	0,434	0,539	5,383 ± 1,18	2,982 ± 0,66	1,805	40	40
141,9	0,624	0,775	5,815 ± 1,28	3,183 ± 0,70	1,827	40	40
54,0	0,979	1,217	6,958 ± 1,53	3,645 ± 0,80	1,909	40	40

Tabelle 2. Partikel Nr. 17.

p	$\bar{\lambda}^2 \cdot 10^6$	$B \cdot 10^{-7}$	$N \cdot mg \cdot 10^{-14}$	$N \cdot e \cdot 10^{-14}$	$\mathfrak{E}^*$	n_f	n_s
				3,749 ± 0,56 [1]	0,852		
749,5	0,466	0,577	3,196 ± 0,48	7,311 ± 1,09	0,433	80	80
				3,671 ± 0,55	0,866		
93,7	1,574	1,949	2,117 ± 0,32	2,415 ± 0,36	0,877	80	80
46,05	3,892	4,821	1,430 ± 0,21	1,691 ± 0,25	0,846	80	80
36,8	4,722	5,849	1,603 ± 0,24	1,732 ± 0,26	0,925	80	80

Tabelle 3. Partikel Nr. 18.

p	$\bar{\lambda}^2 \cdot 10^6$	$B \cdot 10^{-7}$	$N \cdot mg \cdot 10^{-14}$	$N \cdot e \cdot 10^{-14}$	$\mathfrak{E}^*$	n_f	n_s
755,9	0,627	0,777	1,940 ± 0,35	3,107 ± 0,56	0,624	60	60
87,9	1,794	2,222	1,610 ± 0,29	2,557 ± 0,46	0,629	60	60
47,8	2,969	3,678	1,682 ± 0,30	2,541 ± 0,46	0,662	60	60
749,3 [2]	0,653	0,809	1,950 ± 0,35	2,962 ± 0,53	0,666	60	60

Tabelle 4. Partikel Nr. 24.

p	$\bar{\lambda}^2 \cdot 10^6$	$B \cdot 10^{-7}$	$N \cdot mg \cdot 10^{-14}$	$N \cdot e \cdot 10^{-14}$	$\mathfrak{E}^*$	n_f	n_s
756,2	0,680	0,843	1,314 ± 0,29	3,499 ± 0,77	0,375	40	40
149,1	1,617	2,003	0,999 ± 0,22	2,673 ± 0,59	0,374	40	40
83,5	1,895	2,357	1,327 ± 0,29	3,443 ± 0,76	0,385	40	40
58,0	1,323	1,677	2,425 ± 0,53	6,588 ± 1,45	0,368	40	40

Tabelle 5. Partikel Nr. 117.

p	$\bar{\lambda}^2 \cdot 10^6$	$B \cdot 10^{-7}$	$N \cdot mg \cdot 10^{-14}$	$N \cdot e \cdot 10^{-14}$	$\mathfrak{E}^*$	n_f	n_s
735,6	0,565	0,706	2,397 ± 0,43	6,602 ± 1,19	0,363	60	60
134,1	1,154	1,441	2,327 ± 0,42	5,731 ± 1,03	0,406	60	60
72,8	1,709	2,135	2,528 ± 0,46	5,812 ± 1,05	0,435	60	60

1) Spontane Umladung.

2) Stickstoff auf Atmosphärendruck eingelassen.

Tabelle 6. Partikel Nr. 130.

p	$\bar{\lambda}^2 \cdot 10^8$	$B \cdot 10^{-7}$	$N \cdot mg \cdot 10^{-14}$	$N \cdot e \cdot 10^{-14}$	$\mathfrak{E}^*$	n_f	n_s
745,7	0,537	0,671	3,112 ± 0,56	2,981 ± 0,54	1,044	60	60
131,8	0,950	1,187	3,333 ± 0,59	2,889 ± 0,52	1,153	60	60
60,0	1,856	2,319	2,627 ± 0,47	2,481 ± 0,45	1,059	60	60
28,1	5,246	6,554	1,896 ± 0,34	1,651 ± 0,29	1,149	60	60
37,85[1])	2,924	3,653	2,619 ± 0,47	2,278 ± 0,41	1,1496	60	60
743,1[2])	0,607	0,759	2,975 ± 0,54	2,659 ± 0,48	1,119	36	35

Auch aus den Tabellen sieht man, wie sich die Brownsche Bewegung eines und desselben Probekörpers mit dem Druck ändert.

In der vierten und fünften Kolonne sind die $N.mg$ und $N.e$ eingetragen. Diese Werte sollen für ein und denselben Probekörper bei verschiedenen Drucken konstant bleiben, was aber, wie aus den Tabellen zu ersehen, nicht der Fall ist. Es zeigt sich vielmehr, daß die $N.mg$ und somit auch die $N.e$ bei verschiedenen Drucken verschieden sind[3]). Alle Gesetze, welche die Größe eines Probekörpers zu berechnen gestatten, müssen der Bedingung genügen, daß der Radius desselben Probekörpers, bei verschiedenen Drucken berechnet, konstant bleibt. Es ergibt somit die Untersuchung der Konstanz der $N.mg$-Werte eines und desselben Probekörpers bei verschiedenen Drucken die Möglichkeit, die Theorie der Brownschen Bewegung ohne Heranziehung anderer Gesetze experimentell zu prüfen[4]).

Es sollen nun die diesbezüglichen Versuche näher besprochen werden.

Partikel Nr. 18 wurde zuerst bei Atmosphärendruck, dann bei zwei niedrigeren Drucken gemessen und schließlich wurde in den Kondensator wieder Gas auf Atmosphärendruck eingelassen. Die bei den Unterdrucken berechneten $N.mg$ sind kleiner als beim ersten Atmosphärendruck; dagegen kommt $N.mg$ auf den Anfangswert zurück, nachdem in den Kondensator wieder Gas eingelassen wurde. Daraus sieht man, daß die Abnahme des $N.mg$ nicht auf das Verdampfen der Partikel zurückgeführt werden kann. Es muß vielmehr die Inkonstanz des $N.mg$-Wertes eine andere Ursache haben. Ebenso verhalten sich die $N.mg$ bei Partikel Nr. 130. Mit abnehmendem Druck nimmt auch $N.mg$ ab. Nachdem beim Druck 28,1 mm eine Fall- und Steigserie gemessen wurde, wurde

---

1) Stickstoff eingelassen.

2) Stickstoff auf Atmosphärendruck eingelassen.

3) Diese Tatsache ist natürlich identisch mit den Abweichungen der Kurven in Fig. 1 von den theoretischen.

4) Siehe S. 237.

in den Kondensator Gas auf 37,85 mm eingelassen. Der bei diesem Druck sich ergebende Wert ist größer als der vorhergehende. Der beim letzten Druck (Atmosphärendruck) berechnete Wert kommt dem Anfangswert wieder ziemlich nahe. Bei anderen Partikeln gelang es infolge der Schwierigkeit der Versuche nicht wieder Gas einzulassen.

Im allgemeinen sieht man, daß unter den sechs bei verschiedenen Drucken beobachteten Partikeln bei den Partikeln Nr. 17, 18 und 130 die $N.mg$-Werte abnehmen, bei Partikel Nr. 117 ziemlich konstant bleiben und bei den Partikeln Nr. 15, 24 zunehmen[1]). Wir wollen nun versuchen, ob diese Inkonstanz sich nicht erklären läßt. In der sechsten Kolonne der Tabellen 1 bis 6 sind die Schwebespannungen der Partikel bei jedem Druck angegeben. Diese sollen bei einer und derselben Partikel konstant bleiben. Wie man aber sieht, ist das nicht der Fall und man wird versuchen, die Inkonstanz der $N.mg$-Werte auf die Inkonstanz der Schwebespannung zurückzuführen. Dagegen sprechen aber folgende Tatsachen:

1. Die Schwebespannung nimmt bei allen Partikeln durchweg zu, während die $N.mg$ bei einigen Partikeln zu-, bei anderen wieder abnehmen.

2. Bei Partikel Nr. 18, wo Gas nach dem Auspumpen wieder auf Atmosphärendruck eingelassen wurde, kommt das $N.mg$ auf den ursprünglichen Wert zurück, die Schwebespannung dagegen nicht.

Daraus sieht man, daß sich die Inkonstanz der $N.mg$ nicht auf die Inkonstanz der Schwebespannungen zurückführen läßt. Es wäre aber auch möglich, daß das Abweichen der $N.mg$- und $N.e$-Werte bei niedrigeren Drucken vom Anfangswert noch innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Es wurden daher in den Tabellen 1 bis 6 für alle $N.mg$ und $N.e$ die nach Schrödinger[2]) berechneten Fehler eingetragen. Wie man sieht, fallen aus den Fehlergrenzen heraus die Partikel Nr. 17, der vierte Wert der Partikel Nr. 24, wie es ja infolge des starken Streuens der Beweglichkeiten dieser Partikel in Fig. 1 nicht anders zu erwarten ist, und außerdem der fünfte Wert der Partikel Nr. 130, bei

---

[1]) Das beim Druck 58,0 mm der Partikel Nr. 24 berechnete $\bar{\lambda}^2$ ergibt sich kleiner als beim vorhergehenden höheren Druck. Auch die Berechnung nach der Fletcherschen Formel ändert nichts am Resultat oder der zufälligen Abweichung. Wenn man daher dieses Verhalten des $\bar{\lambda}^2$ nicht als Versagen der Weissschen und Fletcherschen Form deuten will, dann bedeutet das, daß das mittlere sekundliche Verschiebungsquadrat nicht proportional der Beweglichkeit ist, also ein Widerspruch mit der Einstein-Smoluchowskischen Theorie.

[2]) E. Schrödinger, l. c.

welcher die Beweglichkeit bei diesem Druck von der in Fig. 1 eingezeichneten Kurve stark abweicht. Alle anderen Werte liegen noch innerhalb der Fehlergrenzen.

Wie schon erwähnt, ist das Verhalten der $N.mg$-Werte bei verschiedenem Druck für die Theorie der Brownschen Bewegung von großer Bedeutung, denn verschiedene Werte dieser Größe bei verschiedenen Drucken bedeuten, daß entweder der lineare Zusammenhang zwischen Fallgeschwindigkeit und Beweglichkeit nicht erhalten bleibt, oder daß die Einstein-Smoluchowskische Theorie die Tatsachen nicht richtig wiedergibt. Ob das wirklich der Fall ist, soll hier, bevor nicht eine noch größere Statistik vorliegt, wenngleich in Anbetracht der Schwierigkeit der Versuche diese als sehr weitgehend bezeichnet werden muß, noch nicht ausgesprochen werden. Es sei jedoch festgestellt, daß die $N.mg$-

Fig. 2.

Werte bei verschiedenen Partikeln nicht einen Gang in demselben Sinne zeigen[1]). Trotzdem das schon aus den Tabellen 1 bis 6 und aus den Diagrammen zu entnehmen ist, soll dies noch auf eine andere, vielleicht übersichtlichere Weise gezeigt werden. Als Beispiel wurden drei typische Partikel gewählt. Für diese wurde in Fig. 2 die Beweglichkeit bei verschiedenen Gasdrucken als Funktion der Fallgeschwindigkeit aufgetragen. Aus der Beziehung $v_f = mg \, . \, B$ folgt, daß bei konstanter Masse die Fallgeschwindigkeit eine lineare Funktion der Beweglichkeit ist, und zwar eine Gerade, die durch den Ursprung des Koordinatensystems geht. Wie man aus der Figur sieht, weichen die Punkte von den Geraden ab. Würden aber bei allen Partikeln die mg-Werte einen Gang in demselben Sinne zeigen, dann müßten bei allen Partikeln die Punkte entweder oberhalb oder unterhalb der Geraden liegen. Das ist aber nicht der Fall. Bei Partikel 18 liegen die Punkte oberhalb der Geraden, während sie sich bei Partikel 15 umgekehrt verhalten. Bei Partikel 130

[1]) Oder, was dasselbe ist, daß die Kurven in Fig. 1 von den theoretischen nicht in einem Sinne abweichen.

schwanken die Punkte um die Gerade. Man sieht also, daß der Gang der $N.mg$ bei verschiedenen Partikeln in verschiedenem Sinne geht, daß er aber trotzdem systematisch bleibt.

Dieser ganze Sachverhalt läßt sich auch folgendermaßen kennzeichnen: betrachtet man nur die $\bar{\lambda}^2$, die bei Unterdruck berechnet worden sind, so sieht man, daß bei großen Partikeln (z. B. 130) die $\bar{\lambda}^2$ zu groß sind, bei kleinen Partikeln (z. B. 24) zu klein, also dasselbe Resultat, welches Zerner aus den Fletcherschen Messungen errechnet hatte[1]). Besonders deutlich zeigt sich das in der Tabelle 7, wo für jeden Druck die Loschmidtsche Zahl eingetragen ist. Man sieht, daß bei großen Partikeln sich im allgemeinen kleine N ergeben, bei kleinen dagegen große. Daß die von mir untersuchten Partikel kein Staub, sondern reines zerstäubtes Öl waren, steht außer Zweifel. Aber auch das Argument Fletchers, der jene Partikel, bei welchen Zerner Nichtübereinstimmung fand, nachträglich, wie schon erwähnt, als Staub erklärte, fällt hier weg, weil, wie ich unten zeigen werde, die Radien aus der Brownschen Bewegung bei Atmosphärendruck mit den aus dem Knudsen-Weberschen Fallgesetz folgenden gerade bei diesen Partikeln gut übereinstimmen.

In der vierten Kolonne der Tabelle 7 sind die $\bar{\lambda}^2$ bei Atmosphärendruck mit den nach Schrödinger berechneten Fehlern eingetragen. Man entnimmt daraus, daß innerhalb der Fehlergrenzen der Zusammenhang zwischen der Fallgeschwindigkeit und dem mittleren sekundlichen Verschiebungsquadrat und somit auch der Beweglichkeit erhalten ist[2]).

---

[1]) F. Zerner (Phys. ZS. **16**, 10, 1915 und **17**, 165, 1916) hat die von Fletcher (Phys. Rev. **33**, 81, 1911) in Millikans Laboratorium gemessenen Ölpartikel, welche dieser nur nach der Brownschen Bewegung berechnet hatte, auch nach dem Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetz berechnet und fand bei großen Partikeln: $B_{\mathrm{Br}} > B_{\mathrm{C}}$, bei kleinen dagegen: $B_{\mathrm{Br}} < B_{\mathrm{C}}$. Diese Abweichung der beiden Berechnungsarten suchte Fletcher (Phys. ZS. **16**, 316, 1915) vier Jahre später dahin zu deuten, daß seine Ölpartikel Staubteilchen gewesen wären. Diese Erklärung steht aber in krassem Widerspruch mit dem, was Fletcher selbst in seiner diesbezüglichen Abhandlung über die Vorsichtsmaßregeln, den Staub zu entfernen, gesagt hat: „Alle Luft, die in das Messinggefäß strömt, wird ein Gefäß zu passieren genötigt, das mit Schwefelsäure getrocknete Glaswolle enthielt. Auch ist das Innere des großen Gefäßes sorgsam geölt, so daß sowohl die Luft, die in den Zerstäuber geblasen wird, wie auch die Luft im Gefäße trocken und staubfrei war" (wörtlich zitiert aus H. Fletcher, Phys. Rev. **33**, 81, 1911). Es ist somit nach der Zernerschen Arbeit die versuchte Erklärung von Fletcher hinfällig.

[2]) Eine Ausnahme bilden die Partikel Nr. 133 und 28.

Tabelle 7.

Partikel Nr.	p	$v \cdot 10^3$	$\overline{\lambda}^2 \cdot 10^6$	$a \cdot 10^5$ Kn.	$a \cdot 10^5$ Br.	$N \cdot 10^{23}$	n_f
7	751,6	4,811	0,463 ± 0,083	6,135	6,019	5,725	60
15	747,1	4,789	0,434 ± 0,095	6,096	6,147	6,215	40
	141,9					6,713	40
	54,0					8,034	40
130	745,7	3,446	0,537 ± 0,097	5,127	5,127	6,059	60
	131,8					6,488	60
	60,0					5,115	60
	28,1					3,691	60
	37,85					5,099	60
	743,1					5,793	36
17	749,5	3,045	0,466 ± 0,069	4,793	5,167	7,529	80
	93,7					4,987	80
	46,05					3,369	80
	36,8					3,775	80
133	738,9	3,013	0,888 ± 0,151	4,770	4,144	3,975	120
117	735,6	2,792	0,565 ± 0,102	4,577	4,699	6,561	60
	134,1					6,446	60
	72,8					6,918	60
18	755,9	2,488	0,627 ± 0,113	4,303	4,375	6,317	60
	87,9					5,240	60
	47,8					5,477	60
	749,3					6,348	60
28	753,1	1,958	0,957 ± 0,096	3,778	3,504	4,836	200
24	756,2	1,827	0,680 ± 0,137	3,639	3,842	7,071	40
	149,1					5,377	40
	83,5					7,144	40
	58,0					13,053	40

In den nächsten zwei Kolonnen sind die nach der Brownschen Bewegung und nach dem Knudsen-Weberschen Fallgesetz berechneten Radien angegeben. Wie man sieht, ist innerhalb der Fehlergrenzen die Übereinstimmung der auf verschiedene Art berechneten Radien im allgemeinen eine gute. Es zeigt sich dies besonders deutlich, wenn man über die bei Atmosphärendruck berechneten N mittelt [1]). Es ergibt sich dann $N = 6{,}03 \cdot 10^{23}$, eine Zahl, welche mit der hier verwendeten in guter Übereinstimmung steht. Dabei ist aber zu bemerken, daß der Wert von N der Partikel 28, für den die größte Statistik vorliegt (200 Messungen), $N = 4{,}84 \cdot 10^{23}$ beträgt, und daß die Werte von N bei Atmosphärendruck zwischen $N = 3{,}98 \cdot 10^{23}$ und $N = 7{,}53 \cdot 10^{23}$ schwanken. Berücksichtigt man alle Drucke, dann schwanken die N zwischen $N = 3{,}37 \cdot 10^{23}$ und $N = 13{,}05 \cdot 10^{23}$.

Die Messungsprotokolle der ausgeführten Messungen können aus Platzmangel hier nicht angegeben werden. Sie erliegen aber im

[1]) mg wurde nach (1) bestimmt.

III. Physikalischen Institut der Universität Wien und stehen jedermann auf Verlangen zur Verfügung.

Zusammenfassung.

1. Es wurde zum ersten Male die Brownsche Bewegung eines und desselben Probekörpers bei verschiedenen Gasdrucken untersucht. Es zeigt sich dabei, daß die Brownsche Bewegung, wie zu erwarten war, mit abnehmendem Druck im allgemeinen an Lebhaftigkeit zunimmt.

2. Vergleicht man lediglich die bei Atmosphärendruck aus der Brownschen Bewegung berechneten Radien mit den aus dem Knudsen-Weberschen Fallgesetz folgenden, so stimmen sie im allgemeinen überein. Mittelt man außerdem wieder nur über die Messungen bei Atmosphärendruck, dann würde sich eine Loschmidtsche Zahl $N = 6{,}03 \cdot 10^{23}$ ergeben.

3. Dagegen muß betont werden, daß die $N \cdot mg$-Werte (das ist das Produkt aus der Loschmidtschen Zahl in das Gewicht des Probekörpers) bei verschiedenen Gasdrucken nicht konstant bleiben, sondern einen systematischen Gang zeigen. Da gezeigt wurde, daß mg während der Messung konstant geblieben ist, würde dieser systematische Gang in den $N \cdot mg$-Werten ein Versagen der Einstein-Smoluchowskischen Theorie beinhalten. Dieser Gang liegt bei einigen Probekörpern innerhalb der Fehlergrenzen, bei einigen dagegen ergeben sich Abweichungen, die aus den Fehlergrenzen herausfallen. Es sind Anzeichen vorhanden, daß diese Abweichungen einerseits mit dem Druck, andererseits mit dem Radius des Probekörpers zusammenhängen.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität, Mai 1924.

Die Dimension der Einsteinschen Lichtquanten.

Von **Erich Marx** in Leipzig.

(Eingegangen am 9. August 1924.)

Kinetisch-statistische Behandlung des Strahlungsgleichgewichtes führte Burger und Ornstein zu der Größe $\alpha\lambda^2$ für den Stoßquerschnitt der Lichtquanten. α ist bei ihnen eine universelle, aber unbekannte Konstante. — Es wird gezeigt, wie man nach der klassischen Theorie, aus dem Schwingungsvolumen S des Elektrons, diese Konstante α erhält: die bisher angenommene Kugelgestalt muß durch ein Volumen ersetzt werden von der Längenausdehnung τc, wenn τ die Akkumulationszeit des Elektrons ist. Die absoluten Zahlen befriedigen die Interferenzfähigkeit des Lichtes, die Verweilzeit und den Durchgang des Lichtes durch engste Blenden. Die erhaltenen zahlenmäßigen Dimensionen lassen sich ohne Atomistik des Lichtes quantitativ durch den Schwellenwert $h\nu/S$ der Energiedichte deuten, der für die Quantenaufnahme des Lichtes nach der Elektronentheorie gefordert wird. Die „Dimensionen des Lichtquants" geben danach an, bis zu welcher Breite und Tiefe der Wellenfront der Nadelstrahlung die Dichte $h\nu/S$ herrscht.

1. Die Herren Ornstein und Burger[1]) haben interessante Abhandlungen über obiges Thema veröffentlicht; sie weisen mit Recht darauf hin, daß eine Gruppe von Erscheinungen sich zurzeit nur mit Hilfe der Einsteinschen Lichtquanten erklären läßt, und es gelingt ihnen, mit Hilfe der Hypothese der mit Impuls versehenen Nadelstrahlung zu Formeln für die Stoßfläche, die Dimension und das Gleichgewicht der Lichtquanten zu gelangen, welche ihre Berechtigung dadurch erweisen, daß sie zum Wienschen und Planckschen Gesetz der schwarzen Strahlung führen.

Je mehr man bei diesem Vorgehen versuchen wird, ein Maximum an Anschluß an die klassische Theorie zu behalten, um so eher wird der von den Verfassern ausgesprochene Zweck, eine Verbindung zwischen klassischer Schwingungstheorie und Lichtquantentheorie zu erzielen, sich verwirklichen lassen. Dieser Verwirklichung scheint mir aber die von Herren Ornstein und Burger aufgestellte Hypothese, „daß die Tatsache, daß ein Quant eine Querdimension $\alpha\lambda^2$ hat, es nahe legt, daß es eine Kugel sei, deren Radius proportional λ ist", entgegenzustehen. Hier ist α eine von den Herren Ornstein und Burger ihrer Größe nach nicht bestimmbare universelle Konstante, λ die Wellenlänge.

Zweck des vorstehenden ist, in möglichst nahem Anschluß an die klassische Theorie eine Aussage über die Dimensionen der Quanten zu machen. Ein ähnlicher Versuch wurde von mir in einer früheren Arbeit[2])

[1]) L. S. Ornstein und Burger, ZS. f. Phys. **20**, 345, 1924; **21**, 358, 1924.
[2]) E. Marx, Ann. d. Phys. **41**, 161, 1913.

gemacht. Hierbei wurde auch von mir, wenn auch ohne Einfluß auf die Stichhaltigkeit der dortigen Ausführungen, die meines Erachtens unhaltbare Hypothese der Kugelgestalt eingeführt.

Im folgenden wird aus quasi physikalisch-klassischem Grunde hiervon abgewichen, und als Ergebnis werden langgestreckte Lichtquanten (Konzentrationsstellen der Nadelstrahlung) erhalten, welche eine mittlere Querdimension $\alpha \lambda^2$ wie bei Burger und Ornstein zeigen, aber auch die Länge und die universellen Konstanten für Länge und Querschnitt werden bei meinen Überlegungen erhalten.

2. Bezeichnet

x die Entfernung des Elektrons aus der Gleichgewichtslage $x = 0$ während der Schwingung,

$f x$ die quasielastische Kraft, mit der es an das Atom gebunden ist,

ν die Schwingungszahl,

$\mathfrak{Re}(a e^{int})$ die wirkende EMK,

ε, m Ladung und Masse des Elektrons,

so ist die Bewegungsgleichung unter Benutzung Heavisidescher Einheiten (der Zahlenfaktor der Ladung ist mit $\sqrt{4\pi}$ zu multiplizieren):

$$\frac{m\, d^2 x}{dt^2} = -f x + \varepsilon a e^{int} + \frac{\varepsilon^2}{6 \pi c^3} \frac{d^3 x}{dt^3}. \tag{1}$$

Setzt man

$$x = b e^{int},$$

so wird

$$b = \frac{\varepsilon a}{i \frac{\varepsilon^2}{6 \pi c^3} n^3 + f - m n^2}$$

und im Falle der Resonanz

$$f = m n^2$$

wird

$$b = \varepsilon a\, 6 \pi c^3 e^{\frac{-i\pi}{2}}.$$

Die vollständige Lösung für $t = 0$, $x = 0$, $\frac{dx}{dt} = 0$ ist

$$x = \frac{6 \pi c^3}{\varepsilon n^2} a \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon^2 n^2}{12 \pi m c^3 t}}\right) \sin n t. \tag{2}$$

Setzt man hier

$$n = 2 \pi \nu, \quad \frac{c}{\nu} = \lambda, \quad \frac{c}{n} = \frac{\lambda}{2\pi},$$

so wird die Energie des schwingenden Elektrons E

$$E = \frac{9}{4\pi^2}\,\frac{a^2}{2}\,\frac{1}{\varepsilon}\,\frac{1}{\varepsilon/m}\,c^2\lambda^4\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon^2 n^2 t}{12\pi m c^3}}\right)^2 \text{Erg.} \qquad (3)$$

Hierin ist $a^2/2$ die in der Volumeneinheit enthaltene Energie des Lichtes, die das Elektron in Schwingung setzt.

3. Der Faktor

$$S = \frac{9}{4\pi^2}\,\frac{1}{\varepsilon}\,\frac{1}{\varepsilon/m}\,c^2\lambda^4\,[\text{cm}^3] \qquad (4)$$

stellt den Raum dar, aus welchem das Elektron seine Energie während der Schwingung entnimmt. Energie, die außerhalb dieses Raumes ist, wird vom Elektron nicht aufgenommen. Soll also ein $h\nu$ aufgenommen werden, so darf dieses keinen größeren Raum einnehmen als S.

Es liegt demnach nahe, dieses Schwingungsvolumen S des Elektrons mit dem Volumen des Lichtquantums zu identifizieren. Dies habe ich bereits in der früheren Arbeit als Hypothese eingeführt und dort gezeigt, daß bei anisotroper Verteilung eines Teiles der Lichtenergie auf derartige Konzentrationsstellen vom Volumen S_0 diese so dünn gesät sein brauchen, daß auf $1{,}8 \,.\, 10^{10}$ cm^3 nur eine Konzentrationsstelle kommt, um die lichtelektrisch maximale Empfindlichkeit von Kaliumzellen quantitativ zu decken. Dies ist aber gleichbedeutend mit einer solchen Verteilung der wirksamen Energiedichte, bei der bis auf nur 0,01 Proz. Übereinstimmung mit völlig homogener Verteilung vorhanden ist, so daß nur ein ganz geringer Bruchteil der Energie des Lichtes für die Konzentrationsstellen gebraucht wird, um das Ansprechen einer Photozelle auf geringste Lichtstärken zu erklären, während ohne Annahme von Konzentrationsstellen die Photozelle selbst bei 10000facher Energie nicht ansprechen würde.

4. Will man diese Verteilung vornehmen, so wäre es im Widerspruch mit den bereits gemachten Annahmen, diese Konzentrationsstelle kugelförmig anzunehmen. Denn die Zeit, welche das Elektron braucht, um diesem Volumen S seine Energie zu entziehen, ist von anderer Größenordnung als diejenige Zeit, während der das mit Lichtgeschwindigkeit fortschreitende Lichtquantum in Berührung mit dem Elektron ist. Dies läßt sich folgendermaßen zeigen.

Die Größe des Volumens S ergibt sich für die D-Linie nach Formel (4) zu

$$S = 7{,}95 \,.\, 10^{-7}\,\text{cm}^3.$$

Der Radius einer Kugel dieses Volumens ist demnach

$$r = 2{,}67 \,.\, 10^{-2}\,\text{cm}.$$

Das Elektron kann aber erst nach viel größerer Zeit als einer Lichtwegzeit von r/c sec die Energie aufnehmen. Denn der Faktor des Exponentialgliedes in der Gleichung (2) muß erst einen Wert erreicht haben, der das Exponentialglied klein gegen 1 werden läßt. Damit das Exponentialglied auf, sagen wir den Betrag $1/e$ heruntersinkt, ist aber die Anklingungszeit

$$t = \frac{12 \pi m c^3}{\varepsilon^2 n^2} \text{ sec}$$

erforderlich. Dies ergibt $3{,}83 \cdot 10^{-8}$ sec, um nur den e-ten Teil der maximalen Amplitude zu erreichen, während die Berührungszeit des Lichtquantums mit dem Elektron, Lichtgeschwindigkeit vorausgesetzt, nur etwa $1{,}8 \cdot 10^{-12}$ sec beträgt.

Für die Aufnahme der ganzen Energie würde sich etwa die Zeit $6 \cdot 10^{-8}$ sec ergeben, ein Wert, der in bemerkenswerter Übereinstimmung mit der Verweilzeit ist, die Herr W. Wien[1]) bei Kanalstrahlen experimentell festgestellt hat und den auch Herr Ladenburg[2]) bei seinen Beobachtungen für das Na-Atom erfüllt fand.

5. Nimmt das Elektron ungedämpft die Energie auf, so wird die Gleichung (1)

$$\frac{m\,d^2 x}{d t^2} = -f x + \varepsilon a e^{i n t} \tag{5}$$

und

$$x = \frac{\varepsilon a t}{2 m n} \sin n t,$$

wenn $f = m n^2$ gesetzt wird. Damit die Energie des Elektrons die des Elementarquantums erreicht, muß die Schwingungsamplitude den Wert

$$A = \frac{\varepsilon a t}{2 m n} \tag{6}$$

erreichen, es muß also

$$E = \int\limits_0^{\frac{\varepsilon a t}{2 m n}} f x\, d x = \frac{\varepsilon^2 a^2 t^2}{8 m}\; h \nu \text{ Erg} \tag{7}$$

sein. Dies ergibt als Akkumulationszeit, wenn die Energie lediglich aus dem Energieelement aufgenommen wird, und die räumliche Energiedichte

$$\frac{J}{c} = \frac{h \nu}{S}$$

ist,

$$\tau = \sqrt{\frac{4 h c^2}{\lambda J \varepsilon \cdot \varepsilon / m}} = \sqrt{\frac{4 S}{\varepsilon^2 / m}}. \tag{8}$$

---

1) W. Wien, Ann. d. Phys. **66**, 229, 1921.

2) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 468, 1921.

Setzt man hier den Wert von S aus (4) ein, und berücksichtigt, daß der Zeit τ der Lichtweg τc entspricht, so erhält man die Länge, auf welcher die Energie verteilt sein muß, damit sie vom Elektron aufgenommen werden kann.

Es muß demnach die Länge des Volumens

$$l = \tau c = \frac{3\, c^2 \lambda^2}{\pi \varepsilon^2 / m}$$

sein, und mithin der Querschnitt S/l

$$q = \frac{3}{4\pi} \lambda^2,$$

wenn ein über den Raum S verteiltes Energieelement, das sich mit Lichtgeschwindigkeit bewegt, vom Elektron aufgenommen werden soll.

Die letzte Gleichung ist identisch mit der durch völlig andere Überlegung von Ornstein und Burger erhaltenen. Sie liefert aber die Größe der dort unbestimmt gelassenen absoluten Konstanten des stoßenden Querschnittes, nämlich α. Es wird:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi}.$$

6. Den gleichen Wert erhält man für das gedämpfte Elektron, wenn man wie oben eine endliche Anklingungszeit annimmt. Der Querschnitt des mit Schwingungsenergie erfüllten Volumens ergibt sich hiernach für Na-Licht zu

$$q = 8{,}3 \,.\, 10^{-10}\,\mathrm{cm}^2$$

und die Länge zu S/q, also

$$l = 9{,}6 \,.\, 10^2\,\mathrm{cm} = 9{,}6\,\mathrm{m}.$$

Will man über die Dimensionierung der Lichtquanten überhaupt Spekulationen anstellen, so scheint mir zurzeit kein Weg möglich, der engeren Anschluß an die klassische Licht- und Elektronentheorie hat, und mit der Erfahrung in bezug auf Abklingungs- und Anklingungszeit, Wiens „Verweilzeit" von etwa 10^{-8} sec, ferner der beobachteten Interferenzfähigkeit auf über $1{,}2 \,.\, 10^6$ Wellenlängen, und schließlich mit der Möglichkeit des Hindurchgehens der Lichtquanten durch engste Blenden weniger in Widerspruch kommt.

Bemerkenswert erscheint mir, daß bei den ganzen Betrachtungen lediglich der klassische Ansatz Verwendung findet. Auch die hier erhaltene atomistische Dimensionierung ist man keineswegs gezwungen, einer atomistischen Struktur der Lichtwelle zuzuschreiben. Angenommen, die

Wellenfront des Elementaraktes sei „Nadelstrahlung", sie sei konisch zugespitzt, so ist die Konzentrationsstelle der Kopf der Wellenfront. Das durch Strahlung (klassisch) gedämpfte Elektron nimmt dann nur so lange einen bis $h\nu$ ansteigenden Energiewert an, wie die Energiedichte der Wellenfront hinreichend ist, um die Schwingungsenergie des Elektrons bis $h\nu = 3{,}30 \,.\, 10^{-12}$ Erg zu steigern. Wird die Energiedichte der Wellenfront kontinuierlich dünner, so wird von dem Moment an, wo sie unter den Wert $h\nu/S$ sinkt, das klassisch gedämpfte, gebundene Elektron zwar weiter in Schwingung versetzt, aber nie wieder bis zu einem Amplitudenwert gelangen, bei dem es ein $h\nu$ erreicht. Dann kann also keine Energieaufnahme durch Fortgang von Elektronen oder durch Lichtemission wahrgenommen werden. Demnach läßt sich die Strecke $l = \frac{3\,c^2}{\pi\, 2^2/m}\,\lambda^2$ als diejenige Tiefe der Wellenfront deuten, bis zu welcher die Elementarwelle eine hinreichende Dichte der Energie besitzt, um die Energie des Elektrons bis zum $h\nu$-Wert zu steigern. Da die Einsteinsche statistische Theorie der Hohlraumstrahlung und der Comptoneffekt nur durch Übertragung von Impuls gedeutet werden kann, dieser aber nur der „Nadelstrahlung", nicht der Kugelfläche zukommt, so steht die Annahme der konischen Wellenfront für den Elementarakt mit ihrer Konzentrationsstelle an der Spitze wohl im Einklang mit den Folgerungen, zu denen die statistische Theorie und der Comptoneffekt geführt hat. Die Dimensionen des Lichtquantums, zu denen obige Betrachtung führt, brauchen demnach nicht atomistische Eigenschaften des Lichtes zu sein, sondern können sehr wohl den Eigenschaften des gebundenen Elektrons zugeschrieben werden.

Leipzig, Abteilung für Radiophys. d. Physik. Instituts.

Zur physikalischen Begründung des sogenannten „reziproken Theorems".

Von **Witold Jazyna** in Leningrad.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 21. Juli 1924.)

> „Die Grenzen des Satzes können notwendig nur auf demselben Gebiete liegen, wo auch sein Inhalt liegt: in der beobachteten Natur, und nicht im beobachtenden Menschen." Max Planck.

Es ist eine physikalische Notwendigkeit, daß für Systeme, welche die Bedingung $C_v = f(T)$ erfüllen, die Nulldruckisobare $p = 0$ im ST-Diagramm mit der Entropie-Achse $T = 0$ zusammenfällt. Die Gleichung $p = T\varphi(v) + \psi(v)$ stellt ein formal-analytisches Kriterium dar, und das „reziproke Theorem" ist ein wesentliches oder prinzipielles und die Gleichung $p = T\varphi(v)$ ein allgemeines Kriterium der betrachteten Zustandsgleichungen.

Der Beweis des sogenannten reziproken Theorems[1]) basiert auf der latenten Bedingung, daß die Nulldruckisobare $p = 0$ für Systeme, die der Eigenschaftsbedingung

$$C_v = f(T) \tag{1}$$

folgen, mit der Nullpunktisotherme $T = 0$ zusammenfällt.

Dieser Umstand bedeutet keine Einschränkung des Theorems, sondern ist wesentliche Bedingung ihrer Vollständigkeit; sowohl die formale als auch die physikalische Begründung dieser Bedingung kann selbstverständlich in Betracht kommen. Das letztere erscheint ohne Zweifel am wesentlichsten, weil nicht nur formale Widerspruchslosigkeit, sondern der physikalische Inhalt des Gesetzes das Maß seiner Wahrscheinlickkeit ist.

Von mehreren Lösungen jeder Differentialgleichung, die eine Folgerung des physikalischen Gesetzes ist, erfüllen nicht alle, sondern nur einige die latenten physikalischen Bedingungen, und nur diejenigen, welche dem Gesetze vollständig im physikalischen Sinne genügen.

In Wirklichkeit ergibt die Eigenschaftsbedingung (1) in Verbindung mit dem II. Hauptsatze eine durchaus allgemeine Zustandsgleichung in der Form

$$p = T\varphi(v) + \psi(v), \tag{2}$$

wobei $\varphi(v)$ und $\psi(v)$ zunächst, d. h. im rein analytischen Sinne, beliebige Funktionen sind. Nehmen wir aber $T = 0$ und danach $p = 0$ an, so haben wir

$$p = \psi(v) = -p_0 \text{ und } T = -\frac{\psi(v)}{\varphi(v)}. \tag{3}$$

Der Druck p_0, der sogenannte „innere Druck", wirkt nur in einem sehr kleinen Gebiet bei sehr kleinen spezifischen Volumina, und mit

---

[1]) W. Jazyna, ZS. f. Phys. **25**, 133, 1924.

wachsendem Volumen strebt p_0, infolgedessen auch der absolute Wert[1]) der Funktion $\psi(v)$, rasch zum Werte Null. Da aber $\varphi(v)$ von der Form $\frac{R}{v}$ nicht viel abweichen kann, worin R die Gaskonstante bedeutet, so muß das Verhältnis:

$$-\frac{\psi(v)}{\varphi(v)}$$

mit wachsendem Volumen entweder erstens immer abnehmen, wie z. B. in der Wohlschen Zustandsgleichung (Fig. 1), oder zweitens wenigstens auf einem gewissen Gebiete der Volumenänderungen abnehmen, wie z. B. in der van der Waalschen Zustandsgleichung (Fig. 2). Mit wachsendem spezifischen Volumen nimmt die Entropie S zu, also wenigstens für einen Teil der Nulldruckisobare $p = 0$ muß $C_p < 0$ sein und auf Grund des II. Hauptsatzes für dieselben Zustände ebenfalls

$$C_v < 0. \tag{4}$$

Fig. 1.

Fig. 2.

Aus den Bedingungen (1) und (4) geht hervor, daß für die Zustandsgleichung von van der Waals (und ähnlichen) in Temperaturgrenzen von $T = 0$ bis $T_B = \frac{27}{32} T_K$, wobei T_K die kritische Temperatur und T_B die maximale Temperatur der Nulldruckisobare bezeichnen (Punkt B, Fig. 2), und für Zustandsgleichungen von Wohl (und ähnlichen) bei jeder Temperatur die spezifische Wärme C_v im allgemeinen bei jedem Volumen und jedem Druck negativ bleiben muß.

Das ist aber vom physikalischen Standpunkte aus unwahrscheinlich. Da das Verhältnis $-\frac{\psi(v)}{\varphi(v)}$ nicht immer zunehmen oder konstant bleiben kann, ohne der Null gleich zu werden, so bleibt nur

$$T = -\frac{\psi(v)}{\varphi(v)} = 0, \tag{5}$$

[1]) Es ist nicht schwer zu zeigen, daß $\varphi(v) > 0$ und $\psi(v) < 0$. Das hat aber im folgenden keine besondere Bedeutung.

d. h. die Bedingung (1) führt vom physikalischen Standpunkte aus zu der notwendigen Annahme, daß die Nulldruckisobare $p = 0$ im ST-Diagramm mit der S-Achse zusammenfällt und die Gleichung (2) die Form

$$p = T\varphi(v) \tag{6}$$

annimmt.

Das „reziproke Theorem“ ist also ein Mittel, um den möglichen Widerspruch einiger Zustandsgleichungen mit dem II. Hauptsatze klarzustellen, ein Umstand, welcher bei der Berechnung der Werte der Entropie und der spezifischen Wärme eine wichtige Rolle spielt.

Zum Schluß können wir bemerken, daß die Gleichung (2) nichts anderes ist als das formal-analytische Kriterium der Zustandsgleichungen, die der Bedingung (1) genügen, und darin alle analytisch-möglichen Fälle enthalten sind. Von diesem Standpunkte aus verwandelt sich das „reziproke Theorem“, dessen Gebiet rein physikalischen Charakter hat, in ein wesentliches oder prinzipielles Kriterium, und man kann die Gleichung (6), da sie bei der Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften des Körpers mit der Gleichung $U = F(T)$ äquivalent ist, als allgemeines Kriterium sowohl der Form als auch des physikalischen Wesens der betrachteten Zustandsgleichungen ansehen.

Leningrad, 12. April 1924.

Zur Quantentheorie des Röntgenbremsspektrums.

Von **Gregor Wentzel** in München.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juli 1924.)

Die Bohrschen Grundpostulate der Quantentheorie (Strahlungslosigkeit der stationären Zustände, Emission und Absorption bei Übergängen nach dem $h\nu$-Prinzip) sind auch auf unperiodische Systeme anwendbar; gegenüber den periodischen Systemen besteht aber der Unterschied, daß die stationären Zustände keine diskrete, sondern eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit bilden, was sich im Gegensatz Linienspektrum — kontinuierliches Spektrum äußert. Nur im periodischen Falle lassen sich Frequenzbestimmung und Intensitätsbestimmung als getrennte Probleme behandeln; die kontinuierlichen Spektren dagegen sind ausgesprochene Intensitätsprobleme. Der Verfasser hat früher eine Regel angegeben, welche die Quantenvorschriften zur Bestimmung der Frequenzen (Quantenbedingungen, $h\nu$-Prinzip) sowie der Intensitäten (Bohrs Korrespondenzprinzip) für die Linienspektren formal in sich vereinigt. Dieser Ansatz erweist sich nach entsprechender Verallgemeinerung auch für die Behandlung unperiodischer Probleme geeignet; er liefert die Intensitätsverteilung des kontinuierlichen Röntgenspektrums in Abhängigkeit von Kathodenspannung und Antikathodenmaterial in genauer Übereinstimmung mit den Messungen von Wagner und Kulenkampff[1].

§ 1. Die Geschichte des Problems. Es ist verschiedentlich die Frage aufgeworfen worden, wie Bohrs Korrespondenzprinzip von den Linienspektren auf die kontinuierlichen Spektren übertragen werden kann. Mathematisch handelt es sich um den Übergang von der Fourierreihe zum Fourierintegral, vom periodischen zum unperiodischen System. Dem einfachsten periodischen Problem, der Ellipsenbewegung eines Elektrons um einen Kern, wie sie im Wasserstoffatom realisiert ist, entspricht als einfachstes unperiodisches System die Hyperbelbewegung um einen Kern, wie sie von Kathodenstrahlen in den Atomen einer Antikathode ausgeführt wird, und welche man für die Emission des Röntgenbremsspektrums verantwortlich macht. Diese Analogie zwischen Balmerserie und Bremsspektrum führte Sommerfeld und Pauli[2]) zu der folgenden Betrachtung. Das klassische Spektrum einer Keplerellipse würde aus lauter äquidistanten Linien bestehen und sich ins Unendliche erstrecken (Fig. 1, a); dagegen liegt die Seriengrenze der Balmerserie (Fig. 1, b) im Endlichen (bei $^1/_4$ der Rydbergfrequenz R). Das Korre-

[1]) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **69**, 548, 1922.
[2]) Vorlesung von Prof. Sommerfeld in München, Wintersemester 1920/21.

spondenzprinzip ordnet die klassischen und quantentheoretischen Linien in ihren Intensitäten einander zu; man kann seine Wirkung also dahin formulieren, daß es die klassischen Oberschwingungen bei unveränderten Intensitäten gegen kleinere Frequenzen zusammenschiebt. Analog erstreckt sich auch das klassisch gerechnete Bremsspektrum ins Unendliche (Fig. 1, c), während wir aus dem Experiment (Duane-Huntsches Gesetz) wissen, daß das wirkliche Bremsspektrum (Fig. 1, d) eine harte Grenze bei $\nu_0 = eV/h$ hat. Auch hier wirkt also das Korrespondenzprinzip zusammenschiebend. Das Gesetz dieser Zusammenschiebung, analog demjenigen der Balmerserie konnten aber Sommerfeld und Pauli nicht eindeutig festlegen.

Dagegen läßt die Theorie des Bremsspektrums von Kramers[1]) die Analogie zur Balmerserie vermissen; Kramers schneidet das klassische

a
b
$\longrightarrow \nu$
$R/4$
c
d
$\longrightarrow \nu$
ν_0

Fig. 1.

Spektrum einfach bei $\nu_0 = eV/h$ ab und sagt: für $\nu < \nu_0$ ist die quantentheoretische Intensität gleich der klassischen, für $\nu > \nu_0$ ist sie Null. Außerdem entspricht die Art, wie Kramers den Geschwindigkeitsverlust der Kathodenstrahlen in der Antikathode berücksichtigt, nicht den wirklichen Verhältnissen; wir kommen später (§ 5) auf diesen Punkt zurück.

Der Verfasser hat in einer früheren Arbeit[2]) eine Formulierung des Korrespondenzprinzips angegeben, welche einer Übertragung auf unperiodische Systeme fähig ist. Wir wollen aber die allgemeine Theorie in den Anhang zurückstellen und uns zunächst nur von der Analogie zum Wasserstoff leiten lassen.

---

[1]) H. A. Kramers, Phil. Mag. **46**, 836, 1923.
[2]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **22**, 193, 1924.

§ 2. Das Korrespondenzprinzip bei Ellipsen- und Hyperbelbewegung. In der klassischen Theorie lautet bekanntlich das elektromagnetische Feld eines beschleunigten Elektrons [1]):

$$\mathfrak{E} = \frac{e}{c^2 r}\left[\mathfrak{n}\left[\mathfrak{n}\,\mathfrak{q}\right]\right], \quad \mathfrak{H} = -\frac{e}{c^2 r}\left[\mathfrak{n}\,\mathfrak{q}\right] \tag{1}$$

mit folgenden Bezeichnungen:

e = Elektronenladung,
c = Lichtgeschwindigkeit,
r = Abstand Elektron—Aufpunkt,
$\mathfrak{n}$ = Einheitsvektor in Strahlrichtung,
$\mathfrak{q}$ = Beschleunigung des Elektrons zur retardierten Zeit $\left(t - \frac{r}{c}\right)$.

Bei der spektralen Zerlegung des Feldes hat man zwischen periodischen und unperiodischen Bewegungen zu unterscheiden. Wir wollen zunächst den bekannten periodischen Fall diskutieren und nachher einen Analogieschluß auf den unperiodischen Fall versuchen.

Ist ω die Umlaufsfrequenz des Elektrons, so läßt sich $\mathfrak{q}$ als Funktion der Zeit t durch folgende Fourierreihe beschreiben:

$$\mathfrak{q} = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \mathfrak{q}_k e^{2\pi i k \omega t}. \tag{2}$$

Nach (1) lautet dann die Fourierzerlegung des Feldes:

$$\mathfrak{E} = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \mathfrak{E}_k e^{2\pi i k \omega t}, \quad \mathfrak{H} = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \mathfrak{H}_k e^{2\pi i k \omega t}, \tag{3}$$

wo

$$\mathfrak{E}_k = \frac{e}{c^2 r}\left[\mathfrak{n}\left[\mathfrak{n}\,\mathfrak{q}_k\right]\right], \quad \mathfrak{H}_k = -\frac{e}{c^2 r}\left[\mathfrak{n}\,\mathfrak{q}_k\right]. \tag{4}$$

Die nach verschiedenen Richtungen ausgestrahlte Energie ist gegeben durch den Poyntingschen Vektor

$$\mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi}\left[\mathfrak{E}\,\mathfrak{H}\right];$$

sein Zeitmittel ist nach (3):

$$\overline{\mathfrak{S}} = \frac{c}{4\pi}\sum_{k=-\infty}^{\infty}\left[\mathfrak{E}_k \mathfrak{H}_{-k}\right] = \frac{c}{4\pi}\cdot 2\sum_{k=0}^{\infty}\left[\mathfrak{E}_k \mathfrak{H}_{-k}\right]. \tag{5}$$

---

[1]) Vgl. etwa M. Abraham, Theorie der Elektrizität, 2. Bd., 3. Aufl., S. 61, Gl. (54), (54a). Leipzig 1914.

Durch Vektorumformung mittels (4) erhält man aus (5):

$$\bar{\mathfrak{S}} = \frac{\mathfrak{n}}{4\pi r^2} \sum_{k=0}^{\infty} J_k, \quad J_k = \frac{2e^2}{c^3}\left([\mathfrak{n}\mathfrak{q}_k]\,[\mathfrak{n}\tilde{\mathfrak{q}}_k]\right) \tag{6}$$

($\tilde{\mathfrak{q}}_k = \mathfrak{q}_{-k}$ bedeutet den konjugiert komplexen Wert zu $\mathfrak{q}_k$).

Die Quantentheorie stellt sich im Korrespondenzprinzip auf den Standpunkt, daß die einzelnen Energiebeträge, die durch die Glieder der Reihe (6) dargestellt werden, tatsächlich bei Quantensprüngen emittiert werden; die emittierte Strahlung soll sich im Zeitmittel nach Intensität und Polarisation verhalten wie die elektromagnetische Strahlung (6) bzw. (4); nur soll sie nicht die Frequenzen $k\omega$ haben wie in (3), sondern sie soll sich in ihren Interferenzen verhalten wie das Feld

$$\mathfrak{E} = \sum_k \mathfrak{E}_k e^{2\pi i \nu_k t}, \quad \mathfrak{H} = \sum_k \mathfrak{H}_k e^{2\pi i \nu_k t}, \tag{7}$$

wo $h\nu_k$ die Energieabgabe bei einem „korrespondierenden" Quantensprung darstellt:

$$\nu_k = \frac{1}{h}(W_a - W_e). \tag{8}$$

Im Wasserstoffproblem z. B., wo ein Elektron um einen Kern von der Ladung $Z.e$ rotiert, ist:

$$W_a = -\frac{RhZ^2}{n_a^2}, \quad W_e = -\frac{RhZ^2}{n_e^2}, \tag{9}$$

wo n_a, n_e die Quantenzahlen von Anfangs- und Endzustand bedeuten und R die Rydbergfrequenz darstellt. Oberschwingungen und Quantensprünge sind dabei einander so zugeordnet, daß

$$k = n_a - n_e = Z\sqrt{Rh}\left(\frac{1}{\sqrt{-W_a}} - \frac{1}{\sqrt{-W_e}}\right). \tag{10}$$

Das Korrespondenzprinzip gibt also im Falle der Keplerellipse folgende Vorschrift: Zur Bestimmung der Intensität und Polarisation der Spektrallinie, die dem Übergang $n_a \to n_e$ entspricht, setze man in (4) und (6)

$$\mathfrak{q}_k = \omega \int_0^{1/\omega} \mathfrak{q}\, e^{-2\pi i \nu'_k t}\, dt, \tag{11}$$

wo

$$\nu'_k = k.\omega = \frac{2}{h}\cdot\sqrt{-W}^3\left(\frac{1}{\sqrt{-W_a}} - \frac{1}{\sqrt{-W_e}}\right). \tag{12}$$

(11) ist nämlich die Umkehrung von (2), k ist durch (10) gegeben, und ω ist im Wasserstoffalle:

$$\omega = \frac{2R}{Z}\sqrt{-\frac{W^3}{Rh}}\,. \tag{13}$$

Denkt man sich W_e gegeben, so ist nach (8) $W_a = W_e + h\nu$, und dann vermittelt Gl. (12) die Transformation der klassischen Frequenzen ν'_k auf die Quantenfrequenzen ν_k, welche die in § 1 erwähnte „Zusammenschiebung" des Spektrums analytisch formuliert. Z. B. werden die klassischen Linien $\nu'_k = \infty$ ($W_a = 0$) in die Seriengrenze $\nu_k = W_e/h$ zusammengeschoben. Ist andererseits

$$|W_a - W_e| \leqslant |W_e|,$$

so erhält man durch Entwickeln von (12) (W ist ein Mittelwert zwischen W_a und W_e):

$$\nu'_k = \frac{1}{h}(W_a - W_e) = \nu_k.$$

In den kleinen Frequenzen stimmen also klassisches und Quantenspektrum überein.

In einem Punkte ist die Vorschrift des Korrespondenzprinzips noch nicht eindeutig. Für welche Bahn soll man q und W in (11) und (12) einführen? Für die Anfangsbahn ($W = W_a$) oder für die Endbahn ($W = W_e$) oder endlich für eine bestimmte Zwischenbahn? Es liegt nahe, das Korrespondenzprinzip in dieser Hinsicht versuchsweise durch folgende Vorschrift zu ergänzen: man nehme diejenige Bahn, für welche

$$\nu'_k = \nu_k \tag{14}$$

ist, d. h. man nehme nach (8) und (12):

$$-W = \left(\frac{1}{2}\,\frac{W_a - W_e}{\frac{1}{\sqrt{-W_a}} - \frac{1}{\sqrt{-W_e}}}\right)^{2/3}. \tag{15}$$

Man überzeugt sich leicht, daß diese Bahn *zwischen* Anfangs- und Endbahn liegt ($W_a > W > W_e$). Indem wir solcherweise Gleichheit zwischen mechanischer Frequenz $\nu'_k = k \cdot \omega$ und Quantenfrequenz ν_k fordern, werden das klassische Feld (3) und das „Quantenfeld" (7) formal identisch; es besteht nur der Unterschied, daß sich die einzelnen Amplituden (4) nach (11) im klassischen Falle aus der *gleichen* Bahn, im Quantenfalle alle aus *verschiedenen* Bahnen (15) berechnen.

Wir wollen jetzt das unperiodische Gegenstück zum Wasserstoffproblem, die Hyperbelbewegung, betrachten. An Stelle von (2), (3) haben wir jetzt Fourierintegrale:

$$\mathfrak{q} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\nu\, \mathfrak{q}_\nu e^{2\pi i \nu t}, \tag{2'}$$

$$\mathfrak{E} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\nu\, \mathfrak{E}_\nu e^{2\pi i \nu t}, \quad \mathfrak{H} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\nu\, \mathfrak{H}_\nu e^{2\pi i \nu t}, \tag{3'}$$

$$\mathfrak{E}_\nu = \frac{e}{c^2 r}\left[\mathfrak{n}\,[\mathfrak{n}\,\mathfrak{q}_\nu]\right], \quad \mathfrak{H}_\nu = -\frac{e}{c^2 r}[\mathfrak{n}\,\mathfrak{q}_\nu]. \tag{4'}$$

Wir richten jetzt unsere Aufmerksamkeit auf das Zeitintegral des Poyntingschen Vektors:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, \mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, [\mathfrak{E}\,\mathfrak{H}] = \frac{c}{4\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} d\nu \int_{-\infty}^{+\infty} d\nu' \, [\mathfrak{E}_\nu \mathfrak{H}_{\nu'}]\, e^{2\pi i(\nu+\nu')t}.$$

Da nach dem Fouriertheorem

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} d\nu'\, \mathfrak{H}_{\nu'} e^{2\pi i(\nu+\nu')t} = \mathfrak{H}_{-\nu},$$

folgt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, \mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\nu\, [\mathfrak{E}_\nu \mathfrak{H}_{-\nu}] = \frac{c}{4\pi}\cdot 2\int_{0}^{\infty} d\nu\, [\mathfrak{E}_\nu \mathfrak{H}_{-\nu}]. \tag{5'}$$

Mit (4') ergibt dies:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, \mathfrak{S} = \frac{\mathfrak{n}}{4\pi r^2}\cdot\int_{0}^{+\infty} d\nu\, J_\nu, \quad J_\nu = \frac{2e^2}{c^3}\left([\mathfrak{n}\,\mathfrak{q}_\nu]\,[\mathfrak{n}\,\bar{\mathfrak{q}}_\nu]\right). \tag{6'}$$

Die Umkehrung des Integrals (2') lautet:

$$\mathfrak{q}_\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, \mathfrak{q}\, e^{-2\pi i \nu' t}. \tag{11'}$$

Wir haben hier im Exponenten bereits ν' an Stelle von ν geschrieben, um anzudeuten, daß in der Quantentheorie die wahre Frequenz ν des Lichtes, wie sie sich in den Interferenzen äußert, nicht mit der mechanischen Frequenz ν' übereinzustimmen braucht. Wir wollen nun an-

nehmen, daß die Formel (12), welche die dem Übergang $W_a \to W_e$ korrespondierende mechanische Frequenz ν' für die Ellipsenbewegung darstellt, unverändert für die Hyperbelbewegung übernommen und in (11'), (4'), (6') eingesetzt werden kann. Da in diesem Falle W (als kinetische Energie) positiv ist, schreibt sich ν' nach (12):

$$\nu' = \frac{2}{h}\sqrt{W^3}\left(\frac{1}{\sqrt{W_e}} - \frac{1}{\sqrt{W_a}}\right). \tag{12'}$$

Wir weisen im Anhang nach, daß der Ansatz (11') (12') tatsächlich im Sinne einer konsequenten Verallgemeinerung des Bohrschen Korrespondenzprinzips auf unperiodische Systeme liegt.

Ist W_a gegeben, so folgt $W_e = W_a - h\nu$, und (12') stellt wiederum das Gesetz der Zusammenschiebung dar. Für kleine Frequenzen wird wieder $\nu' = \nu$. Der nach der klassischen Theorie unendlich harte Bestandteil des Spektrums ($\nu' = \infty$, $W_e = 0$) wird bis an die natürliche Grenze $\nu = W_a/h$ zurückgeschoben, in genauer Übereinstimmung mit dem Duane-Huntschen Gesetz.

Bei der Wahl der Zwischenbahn W in (11') und (12') wollen wir uns wie bei der Ellipsenbewegung von dem Grundsatz (14) bzw. (15) leiten lassen, der sich hier besser schreibt:

$$W = \left(\frac{1}{2}\frac{W_a - W_e}{\frac{1}{\sqrt{W_e}} - \frac{1}{\sqrt{W_a}}}\right)^{2/3} \text{[1]}. \tag{15'}$$

Unter Einführung der Grenzfrequenz

$$\nu_0 = W_a/h \tag{16}$$

schreiben sich die Formeln (12'), (15'):

$$\nu' = 2\sqrt{\frac{W^3}{h}}\cdot\left(\frac{1}{\sqrt{\nu_0 - \nu}} - \frac{1}{\sqrt{\nu_0}}\right), \tag{17}$$

$$W = h\cdot\left(\frac{\nu/2}{\frac{1}{\sqrt{\nu_0 - \nu}} - \frac{1}{\sqrt{\nu_0}}}\right)^{2/3}. \tag{18}$$

---

[1]) Andere Regeln zur Festlegung der Zwischenbahn [z. B. $\overline{W}\cdot\int dI = \int W dI$, vgl. Anhang (76)] würden das Endresultat für das Bremsspektrum nicht sehr wesentlich ändern.

§ 3. Fourieranalyse der Hyperbelbewegung. Wir beschreiben den raumzeitlichen Verlauf der Hyperbelbewegung[1]) in rechtwinkligen Koordinaten x, y mit der exzentrischen Anomalie w:

$$x = a\,(\mathfrak{Cof}\,w - \varepsilon), \quad y = a\sqrt{\varepsilon^2 - 1}\,.\,\mathfrak{Sin}\,w, \tag{19}$$

$$a = \frac{e^2 Z}{2W} = \text{große Halbachse}, \quad \varepsilon = \text{Exzentrizität}, \tag{20}$$

$$t = \frac{Z.\sqrt{R}}{4\pi}\cdot\sqrt{\frac{h}{W}}^{3}\cdot(\varepsilon\,\mathfrak{Sin}\,w - w). \tag{21}$$

Nach (17) ist also

$$2\pi\nu' t = j\,.\,(\varepsilon\,\mathfrak{Sin}\,w - w), \tag{22}$$

wo

$$j = Z\sqrt{R}\cdot\left(\frac{1}{\sqrt{\nu_0 - \nu}} - \frac{1}{\sqrt{\nu_0}}\right)\cdot \tag{23}$$

Gehen wir jetzt an die Berechnung des emittierten Spektrums nach (6′), so haben wir (19) und (22) in (11′) einzusetzen:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{q}_{\nu x} &= \xi_\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\,\frac{d^2 x}{dt^2}\cdot e^{2\pi i\nu' t}, \\ \mathfrak{q}_{\nu y} &= i\eta_\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\,\frac{d^2 y}{dt^2}\cdot e^{2\pi i\nu' t}. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Da die x-Komponente der Beschleunigung eine gerade, die y-Komponente eine ungerade Funktion von t ist, sind die durch (24) eingeführten Größen ξ_ν, η_ν reell, während die y-Komponente des in (2′) definierten Vektors $\mathfrak{q}_\nu$ imaginär ist. Durch Ausführung der Vektoroperationen in (6′) erhält man

$$J_\nu = \frac{2e^2}{c^3}\left[\xi_\nu^2\,.\,\sin^2(\mathfrak{n}x) + \eta_\nu^2\,.\,\sin^2(\mathfrak{n}y)\right]. \tag{25}$$

Um in (24) partiell integrieren zu können, denken wir uns den Integrationsweg in geeigneter Weise in die komplexe t-Ebene verschoben, so daß die Konvergenz der folgenden Integrale gesichert ist. Dann ergibt (24) mit (19) und (22):

$$\left.\begin{aligned} \xi_\nu &= -2\pi i\nu'.\int dx\,e^{2\pi i\nu' t} = -ij\,.\sqrt{\frac{2W}{m}}\cdot\int dw\,\mathfrak{Sin}\,w\,.\,e^{ij(\varepsilon\,\mathfrak{Sin}\,w - w)}, \\ \eta_\nu &= -2\pi\nu'.\int dy\,e^{2\pi i\nu' t} = -j\,.\sqrt{\varepsilon^2-1}\,.\sqrt{\frac{2W}{m}}\int dw\,\mathfrak{Cof}\,w\,.\,e^{ij(\varepsilon\,\mathfrak{Sin}\,w - w)}. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

---

[1]) Wir rechnen unrelativistisch. Prinzipiell würde sich die Massenveränderlichkeit des Elektrons im folgenden leicht berücksichtigen lassen.

In der Tat ist

$$2\pi\nu' a = j\sqrt{\frac{2W}{m}}$$

(m = Elektronenmasse), wie man aus (17), (20) und (23) mit Hilfe der bekannten Formel

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3}$$

leicht verifiziert. Die auf der rechten Seite in (26) stehenden Integrale sind Hankelsche Zylinderfunktionen; in der Tat werden sie durch die Transformation $w = -iv$ auf Sommerfelds Normalform[1])

$$H_\alpha^{(1)}(x) = -\frac{1}{\pi}\int dv\, e^{-ix\sin v + i\alpha v} \tag{27}$$

gebracht:

$$\left.\begin{aligned} \xi_\nu &= \qquad\qquad j\,.\sqrt{\frac{2W}{m}}\cdot\int dv\,.\,e^{j(\varepsilon\sin v - v)}\,\frac{e^{iv}-e^{-iv}}{2},\\ \eta_\nu &= ij\sqrt{\varepsilon^2-1}\cdot\sqrt{\frac{2W}{m}}\cdot\int dv\,.\,e^{j(\varepsilon\sin v - v)}\,\frac{e^{iv}+e^{-iv}}{2}. \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Der Integrationsweg kann dabei in (28) sowohl als in (27) (bei rein imaginärem Argument x) etwa von $-\frac{\pi}{2} - i\infty$ bis $-\frac{\pi}{2} + i\infty$ parallel der imaginären v-Achse geführt werden. Durch Vergleichung von (27) und (28) ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} \xi_\nu &= \pi\,.\,j\,.\sqrt{\frac{W}{2m}}\cdot[H_{ij-1}(ij\varepsilon) - H_{ij+1}(ij\varepsilon)],\\ \eta_\nu &= -\pi ij\sqrt{\frac{W}{2m}}\cdot\sqrt{\varepsilon^2-1}\,[H_{ij-1}(ij\varepsilon) + H_{ij+1}(ij\varepsilon)]. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Da es sich immer um Hankelsche Funktionen erster Art handelt, können wir den oberen Index 1 weglassen[2]).

§ 4. Mittelbildungen. Fällt ein homogenes paralleles Kathodenstrahlbündel auf eine Antikathode auf, so werden die einzelnen Elektronen in den Kernfeldern nach Lage und Gestalt verschiedene Hyperbeln beschreiben. Über diese ist jetzt zu mitteln.

Da ein Elektron in der Regel nicht gleich im ersten Atom, in dem es abgelenkt wird, sondern erst nach Passierung sehr vieler Atome zur

---

[1]) Vgl. Jahnke-Emde, Funktionentafeln, S. 169. Leipzig 1909.

[2]) Die Formeln (29) sind vollkommen analog den Besselschen Fourierkoeffizienten für die Keplerellipse; nur treten dort die Besselschen Funktionen an Stelle der Hankelschen und reelle ganze Zahlen an Stelle von ij.

Emission gelangen wird, werden die Bahnebenen und Achsen infolge der Streuung der Kathodenstrahlen bis zu einem gewissen Grade diffus über alle möglichen Richtungen verteilt sein. Denken wir uns einmal den Grenzfall völlig gleichmäßiger Richtungsverteilung der x- und y-Achsen, so wird im Mittel

$$\overline{\sin^2(\mathfrak{n}\,x)} = \overline{\sin^2(\mathfrak{n}\,y)} = \frac{2}{3}$$

werden, und (25) würde als Mittelwert für J_ν ergeben:

$$J'_\nu = \frac{4}{3}\frac{e^2}{c^3}(\xi_\nu^2 + \eta_\nu^2). \tag{30}$$

In Wirklichkeit wird die Richtungsverteilung niemals ganz gleichmäßig sein; die erste Auffallsrichtung der Kathodenstrahlen wird immer in gewissem Maße bevorzugt sein. Die wahre Verteilung wird also ein gewisses Mittel zwischen den Grenzfällen völlig gleichmäßiger und völlig scharfer Verteilung der Primärrichtungen darstellen. Wir werden den zweiten Grenzfall in § 6 behandeln und zeigen, daß die Röntgenspektren der scharf gerichteten und der diffusen Kathodenstrahlen, soweit sie hier interessieren, merklich identisch sind. Wir können uns hier also mit der Näherung (30) begnügen. (30) stellt zugleich den Mittelwert von (25) über alle Richtungen $\mathfrak{n}$ dar, d. h. ein Maß für die gesamte (allseitige) Ausstrahlung.

Zweitens wird die Exzentrizität der Bahn je nach dem Auftreffpunkt auf das Atom variieren, d. h. je nach dem Abstand ϱ des Atomkerns von der anfänglichen Strahlrichtung, der Bahnasymptote. Zwischen ϱ und ε besteht die Beziehung:

$$\varrho^2 = a^2(\varepsilon^2 - 1).$$

Dringt ein Elektron in den Atomquerschnitt Q ein, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Abstand Asymptote-Kern zwischen ϱ und $\varrho + d\varrho$ liegt, gleich

$$\frac{2\pi\varrho\,d\varrho}{Q} = \frac{2\pi a_0^2}{Q}\cdot\varepsilon\,d\varepsilon.$$

Hier ist für a die Halbachse der Anfangsbahn zu nehmen, was wir durch den Index 0 andeuten:

$$a_0 = \frac{e^2 Z}{2 W_a} = \frac{e^2 Z}{2 h \nu_0} \tag{31}$$

[vgl. (20) und (16)]. Da ϱ von 0 bis praktisch ∞, ε also von 1 bis ∞ variiert, ist die im Mittel über alle ϱ emittierte Intensität nach (30):

$$J_\nu'' = \frac{8\pi}{3} \cdot \frac{e^2}{c^3} \cdot \frac{a_0^2}{Q} \int_1^\infty d\varepsilon\, \varepsilon\, (\xi_\nu^2 + \eta_\nu^2). \tag{32}$$

Hier sind die Ausdrücke (29) einzusetzen. Wir machen (in dem mit ε^2 multiplizierten Bestandteil von η_ν^2) Gebrauch von der für Hankelsche Funktionen gültigen Relation:

$$H_{\alpha+1}(x) + H_{\alpha-1}(x) = \frac{2\alpha}{x} \cdot H_\alpha(x), \tag{33}$$

in unserem Falle:

$$\varepsilon\,[H_{ij+1}(ij\varepsilon) + H_{ij-1}(ij\varepsilon)] = 2\,H_{ij}(ij\varepsilon); \tag{34}$$

dann kommt (32) auf die Form:

$$J_\nu'' = \frac{8\pi^3}{3} \frac{e^2}{c^3} \frac{W}{m} \frac{a_0^2}{Q} \cdot j^2 \int_1^\infty d\varepsilon \cdot \varepsilon\, [H_{ij-1}^2(ij\varepsilon) + H_{ij+1}^2(ij\varepsilon) - 2\,H_{ij}^2(ij\varepsilon)]. \tag{35}$$

Dieses Integral läßt sich aber nach Formeln von Lommel[1]) ausführen und ergibt nach wiederholter Anwendung von (33):

$$J_\nu'' = \frac{16\pi^3}{3} \frac{e^2}{c^3} \frac{W}{m} \frac{a_0^2}{Q} \cdot ij\, H_{ij}(ij) \cdot [H_{ij-1}(ij) - H_{ij}(ij)]. \tag{36}$$

Schließlich ist noch über die verschiedenen Atome zu mitteln, die das Elektron durchdringt, bevor es absorbiert wird. Nach Lenard[2]) hat man scharf zwischen Absorption, d. i. plötzlicher Bremsung und kontinuierlichem, langsamem Geschwindigkeitsverlust zu unterscheiden. Wir wollen uns hier nicht mit den theoretischen Ursachen dieser Energieverluste im einzelnen auseinandersetzen, sondern einfach die von Lenard empirisch angegebenen Gesetze benutzen. Wir bezeichnen den „absorbierenden Querschnitt" des Atoms (d. i. Absorptionskoeffizient dividiert durch Atomzahl pro Kubikzentimeter) mit Q_a, den mittleren (kontinuierlichen) Energieverlust bei Durchsetzung eines Atoms mit δW. Die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron erst n Atome strahlungslos durchsetzt und im $(n+1)$ten Atom strahlt, und zwar in den Frequenzbereich $(\nu, \nu + d\nu)$, ist dann offenbar gegeben durch

$$\left(1 - \frac{Q_a}{Q}\right)^n \cdot J_\nu'' \cdot d\nu.$$

[1]) Vgl. etwa Nielsen, Handbuch der Theorie der Zylinderfunktionen, S. 84, Gl. (3), Leipzig 1904, und Jahnke-Emde, l. c., S. 166.

[2]) Quantitatives über Kathodenstrahlen, Heidelberger Akademie 1918.

Die Energie, mit der das Elektron im $(n+1)$ten Atom ankommt, ist aber gegen die Primärenergie eV durch kontinuierlichen Geschwindigkeitsverlust um $n \cdot \delta W$ verringert; es wird also scheinbar mit der Grenzfrequenz

$$\nu_0 = \frac{1}{h}(eV - n \cdot \delta W) \tag{37}$$

emittieren. Ist

$$n > \frac{eV - h\nu}{\delta W} = m, \tag{38}$$

so ist $\nu_0 < \nu$, und das Elektron kann überhaupt nicht mehr in den Frequenzbereich $d\nu$ strahlen; es hat bereits zu viel Energie eingebüßt. Schreiben wir J_ν'' als Funktion des Arguments (37) — $J_\nu''(\nu_0)$ —, so wird endlich die im Mittel von einem Elektron auf seinem ganzen Wege bis zur völligen Bremsung ausgestrahlte Intensität:

$$\bar{J}_\nu = \sum_{n=0}^{m} \left(1 - \frac{Q_a}{Q}\right)^n \cdot J_\nu''\left(\frac{eV}{h} - \frac{n\,\delta W}{h}\right). \tag{39}$$

Nahe bei der Grenze ist immer:

$$m \cdot \frac{Q_a}{Q} = \frac{eV - h\nu}{\delta W} \cdot \frac{Q_a}{Q} \ll 1. \tag{40}$$

Dann wird (39) hinreichend genau:

$$\bar{J}_\nu = \sum_{n=0}^{m} J_\nu''\left(\frac{eV}{h} - \frac{n\,\delta W}{h}\right) = m \cdot \bar{J}_\nu'', \tag{41}$$

wo rechterhand $J_\nu''(\nu_0)$ zwischen $\nu_0 = eV/h$ und $\nu_0 = \nu$ zu mitteln ist Im anderen Grenzfall:

$$m\,\frac{Q_a}{Q} = \frac{eV - h\nu}{\delta W} \cdot \frac{Q_a}{Q} \gg 1 \tag{42}$$

kann man J_ν'' in (39) entwickeln und über n von 0 bis ∞ summieren. Dies ergibt angenähert:

$$\bar{J}_\nu = \frac{Q}{Q_a} \cdot J_\nu''\left(\frac{eV}{h} - \frac{\delta W \cdot Q}{h \cdot Q_a}\right). \tag{43}$$

Kramers hat in seiner oben zitierten Arbeit die Mittelung durchweg nach (41) durchgeführt, also den Grenzfall (40) vorausgesetzt. Nach dem experimentellen Befund, wie er z. B. aus den Zusammenstellungen von Lenard entnommen werden kann, ist aber der Spektralbereich, in dem (40) gilt, im allgemeinen auf die nächste Nähe der Grenze beschränkt; in den Messungen von Kulenkampff z. B. besitzt derselbe nur bei den leichteren Elementen (Al, Cu) eine merkliche Ausdehnung (vgl. § 5). Hätte Kramers die Mittelung unter Berücksichtigung dieses Sachverhaltes nach (43) ausgeführt, so hätte er einen wesentlich hori-

zontalen Verlauf der $\overline{J}_\nu$-Kurven erhalten, im Widerspruch mit Kulenkampffs Messungsergebnissen.

Für den Vergleich mit der Erfahrung wird also wesentlich Gl. (43) in Betracht kommen. Wir schreiben sie unter Benutzung von (36):

$$\overline{J}_\nu = \frac{16\,\pi^3 e^2}{3\,m c^3} \cdot \frac{a_0^2}{Q_a} \cdot W \cdot ij \cdot H_{ij}(ij) \cdot [H_{ij-1}(ij) - H_{ij}(ij)]. \qquad (44)$$

Hier ist in j (23) und in W (18) gemäß (43) als „effektive Grenzfrequenz“

$$\nu_0 = \frac{e\,V}{h} - \nu', \qquad \nu' = \frac{\delta\,W}{h} \cdot \frac{Q}{Q_a} \qquad (45)$$

einzusetzen.

Es ist noch zu bemerken, daß die sogenannte Rückdiffusion der Kathodenstrahlen bewirkt, daß die Elektronen häufig gar nicht zur Absorption gelangen, weil sie vorher wieder aus der Antikathode austreten. Da es für die Abzählung der Atome, in denen ein Elektron emittieren kann, gleichgültig ist, ob ein Elektron durch Absorption oder durch Rückdiffusion ausscheidet, kann man letztere durch Vergrößerung von Q_a berücksichtigen. [Gl. (49) des folgenden Paragraphen wird dadurch nicht wesentlich geändert.]

§ 5. Vergleich mit der Erfahrung. Sehen wir von kleinsten Frequenzen ν ab, d. h. beschränken wir uns etwa auf j-Werte zwischen ∞ und $^1/_{10}$, so eignen sich zur Entwicklung der Hankelschen Funktionen in (44) die asymptotischen Formeln von Debye[1]); wir schreiben diese für unsere Zwecke ($|y| \ll |x|$) bequemer:

$$\left.\begin{aligned}
&H^{(1)}_{x-y}(x) = \sum_{n=0}^{m} b_n\, C_n(y) \cdot e^{i(n+1)\frac{2\pi}{3}} \cdot x^{-\frac{n+1}{3}},\\
&\text{wo}\\
&b_0 = -\frac{1}{3\pi} \cdot 6^{1/3} \cdot 3^{1/2} \cdot \Gamma\left(\frac{1}{3}\right), \quad b_1 = -\frac{1}{3\pi} 6^{2/3} \cdot 3^{1/2} \cdot \Gamma\left(\frac{2}{3}\right),\\
&\qquad b_2 = 0, \quad b_{n+3} = -2(n+1)\, b_n.\\
&C_0(y) = 1, \quad C_1(y) = y, \quad C_3(y) = \frac{y^3}{6} - \frac{y}{15},\\
&C_4(y) = \frac{y^4}{24} - \frac{y^2}{24} + \frac{1}{280},\\
&C_6(y) = \frac{y^6}{720} - \frac{7\,y^4}{1440} + \frac{y^2}{288} + \text{const}, \cdots
\end{aligned}\right\} \qquad (46)$$

[1]) Math. Ann. **67**, 535, 1909. Vgl. auch Jahnke-Emde, Funktionentafeln, S. 103.

Hiermit ergibt (44):

$$\overline{J}_\nu = \frac{16\pi^3 e^2}{3mc^3}\,\frac{a_0^2}{Q_a}\cdot W\cdot\left[b_0 b_1 + \frac{1}{5} b_0^2\cdot j^{-2/3} + \cdots\right]. \qquad (47)$$

Setzen wir a_0, W und j aus den Formeln (31), (18) und (23) ein und beachten, daß $b_0 b_1 = 4/\pi\sqrt{3}$, so kommt:

$$\left.\begin{aligned}\overline{J}_\nu &= \frac{16\pi^2}{3\sqrt{3}}\cdot\frac{e^6}{mc^3 h}\cdot\frac{1}{Q_a}\cdot\frac{Z^2}{\nu_0^2}\cdot\left(\frac{\nu}{2}\right)^{2/3}\cdot\left(\frac{1}{\sqrt{\nu_0-\nu}}-\frac{1}{\sqrt{\nu_0}}\right)^{-2/3}\\ &\cdot\left[1 + 0{,}218\cdot\left\{Z\sqrt{R}\left(\frac{1}{\sqrt{\nu_0-\nu}}-\frac{1}{\sqrt{\nu_0}}\right)\right\}^{-2/3} + \cdots\right].\end{aligned}\right\} \qquad (48)$$

Hier ist ν_0 durch (45) gegeben. Nur in nächster Nähe der Grenze ist (48) durch (41) zu ersetzen.

Formel (48) stellt explizite die spektrale Verteilung der Bremsstrahlung über die Frequenzen ν dar. Als Parameter gehen ein die Atomnummer Z des Antikathodenmaterials und das Potential V (in ν_0); auch die Größen Q_a und δW sind von ihnen abhängig. Q_a steigt nach Lenard ungefähr massenproportional, genauer gesagt[1]) „mit dem Atomgewicht, aber langsamer als dieses", also sehr wahrscheinlich proportional Z; aus Lenards Kurvendarstellungen[2]) entnimmt man ferner, daß in dem von Kulenkampff untersuchten Energiebereich (etwa 10 Kilovolt) Q_a ungefähr mit V^{-2} geht. Genauere Messungen liegen leider in diesem Energiebereich nicht vor; man ist auf die unsicheren Interpolationen von Lenard angewiesen, die noch überdies zunächst nur den durch Streuungseinflüsse entstellten sogenannten praktischen Absorptionskoeffizienten betreffen; der wahre Absorptionskoeffizient ist um den „Umwegfaktor", der mehrere Einheiten beträgt, kleiner. Jedenfalls dürfte der Ansatz

$$Q_a = \text{const}\,.\,Z\,.\,\nu_0^{-2} \qquad (49)$$

für den genannten Geschwindigkeitsbereich in keinem Widerspruch zu bisherigen Messungen stehen. Damit ergibt (48):

$$\left.\begin{aligned}\overline{J}_\nu &= \text{const}\cdot Z\cdot\nu^{2/3}\cdot\left(\frac{1}{\sqrt{\nu_0-\nu}}-\frac{1}{\sqrt{\nu_0}}\right)^{-2/3}\\ &\cdot\left[1 + 0{,}218\left\{Z\sqrt{R}\left(\frac{1}{\sqrt{\nu_0-\nu}}-\frac{1}{\sqrt{\nu_0}}\right)\right\}^{-2/3} + \cdots\right].\end{aligned}\right\} \qquad (50)$$

---

[1]) l. c., S. 105 oben.

[2]) l. c., Tafel III.

Schließlich bleibt zur Kenntnis der effektiven Grenzfrequenz ν_0 (45) noch die Bestimmung der Größe

$$\delta W \cdot \frac{Q}{Q_a} = e V - h \nu_0 = h \nu', \tag{51}$$

welche den mittleren kontinuierlichen Energieverlust auf der mittleren Weglänge der Absorption bedeutet. Sie läßt sich aus den Angaben Lenards[1]) nur der Größenordnung nach entnehmen; sie nimmt mit

Fig. 2.

wachsender Spannung zu und variiert nicht sehr stark mit dem Element. Wir haben ν' von vornherein so gewählt, daß die theoretischen mit den gemessenen Spektralkurven zusammenfallen; wir verifizieren dann sogleich, daß die Größenordnung und Spannungsabhängigkeit von ν' in Übereinstimmung mit Lenards Angaben herauskommt.

In Fig. 2 ist das Spektrum von Platin ($Z = 78$) bei den verschiedenen von Kulenkampff benutzten Spannungen dargestellt. Die ausgezogenen Kurven sind nach (50) bzw. (41) berechnet; die Zeichen ○ stellen die experimentellen Punkte[2]) dar. Die Übereinstimmung läßt

[1]) l. c., Tafeln I und III.

[2]) Kulenkampff, l. c., Fig. 15.

höchstens bei kleinsten Frequenzen zu wünschen übrig; doch hält Kulenkampff selbst das (unsystematische) Abweichen seiner Kurven nach unten nicht für reell. Die folgende Tabelle stellt die verwendeten ν'-Werte zusammen, darunter zum Vergleich die aus den Lenardschen Kurven für Al folgenden Werte:

Spannung	11 980	11 200	10 470	9600	8750	7850	7000 Volt
ν'	3,4 2,2	2,7 1,9	2,5 1,6	2,1 1,4	1,9 1,2	1,8 1,0	$1{,}7 \cdot 10^{17}\,\mathrm{sec}^{-1}$ $0{,}9 \cdot 10^{17}\,\mathrm{sec}^{-1}$

Wir haben also in Größenordnung und Spannungsabhängigkeit das Richtige getroffen. Überdies ist zu beachten, daß die Spektralkurven

Fig. 3.

auf eine Änderung von ν' nur wenig reagieren; um dies zu zeigen, haben wir in Fig. 2 die Kurve $V = 11\,980$ Volt punktiert für $\nu' = 0$ (statt $\nu' = 3{,}4 \cdot 10^{17}$) eingezeichnet; man erkennt deutlich, wie sich die

richtige Kurve infolge des Geschwindigkeitsverlustes um $3{,}4 \cdot 10^{17}\,\mathrm{sec}^{-1}$ nach links verschoben hat[1]).

Fig. 3 andererseits stellt das Spektrum verschiedener Elemente bei einer festen Spannung dar. Formel (50) sagt in Übereinstimmung mit Kulenkampff aus, daß die Ordinaten im wesentlichen proportional Z sind; in der Figur haben wir ebenso wie Kulenkampff[2]) der Deutlichkeit halber die Ordinaten mit verschiedenen Belichtungsdauern (oben rechts) multipliziert. Bei Al und Cu wurde in der Nähe der Grenze von Formel (41) Gebrauch gemacht, sonst immer von (50). Die verwendeten ν'-Werte sind:

Pt	Sn	Ag	Cu	Al
2,5	2,6	2,8	3,5	$5{,}5 \cdot 10^{17}$

Die Übereinstimmung ist auch in Fig. 3 eine vorzügliche. Man beachte insbesondere, daß die Al-Kurve, im Gegensatz zu den übrigen Kurven, gegen kleinere Frequenzen ein wenig nach oben einbiegt; theoretisch liegt dies an dem größeren Einfluß des zweiten Entwicklungsgliedes in (50) bei leichteren Elementen (vermöge des Faktors $Z^{-2/3}$); die Messungspunkte zeigen deutlich die gleiche Tendenz.

Im übrigen muß daran erinnert werden, daß Kulenkampff seine Intensitäten nach der Ionisationsmethode gemessen hat, und daß deren bisher noch unbekannte Umrechnung auf Energiemaß möglicherweise die oben gewonnene Übereinstimmung beeinträchtigen könnte.

Beim Übergang zu kleinen ν wird Debyes asymptotische Formel schließlich unzuverlässig (bei $j \sim {}^1/_{10}$); man würde hier andere Entwicklungen anzusetzen haben. Nimmt ν gegen Null ab, so geht $\overline{J}_\nu$ logarithmisch ins Unendliche. Das Integral $\int\limits_0^{eV/h} d\nu \overline{J}_\nu$ stellt nach Definition von J_ν in (6′) die von einem Elektron im Mittel ausgestrahlte Gesamtenergie dar, sein Verhältnis zur Primärenergie eV den Wirkungsgrad des Umsatzes von Kathoden- in Röntgenstrahlen. Die Theorie liefert den Zahlwert des Wirkungsgrades nur der Größenordnung nach, da der Absolutwert des (wahren) Absorptionskoeffizienten der Kathodenstrahlen in (48) eingeht. Beispielsweise berechnet sich der Wirkungs-

[1]) Vgl. auch Kulenkampff, l. c., S. 588, Fig. 14.

[2]) l. c., Fig. 13.

grad für 10-Kilovolt-Kathodenstrahlen auf Platinantikathode zu rund $^1/_{1000}$, also in der richtigen Größenordnung.

§ 6. Dünne Antikathode. Richtungsabhängigkeit. Es sollen zum Schluß die Eigenschaften eines Bremsspektrums diskutiert werden, das in einer sehr dünnen Antikathode emittiert wird, etwa in einem Al-Fenster, das so dünn ist, daß die Kathodenstrahlen beim Durchgang nicht merklich diffus werden und auch keinen merklichen Energieverlust erleiden. Die Erzeugung und Ausmessung eines solchen Spektrums dürfte sich trotz ihrer großen Schwierigkeit lohnen, da sie viele neue Möglichkeiten zur Prüfung der Theorie bieten würde, wobei man von Streuung, Absorption und Geschwindigkeitsverlust der Kathodenstrahlen unabhängig wäre.

Fig. 4.

Wir müssen auf Formel (29) in § 3 zurückgehen und die Richtungsmittelung in § 4 mehr im einzelnen durchführen. Wir mitteln wie dort zunächst über alle Elektronen, die im gleichen Kernabstand ϱ auffallen; doch sind jetzt die Auffallsrichtungen nicht diffus verteilt, sondern überwiegend parallel anzunehmen, d. h. wir haben das xy-Koordinatensystem gleichmäßig um die feste Bahnasymptote herumzudrehen. Der Winkel α zwischen Asymptote und x-Achse (großer Bahnachse) ist mit der Exzentrizität ε durch die Gleichung verbunden:

$$\cos\alpha = \frac{1}{\varepsilon} \qquad \left(\sin\alpha = \frac{\varrho}{a\,\varepsilon}\right). \tag{52}$$

In Fig. 4 veranschaulichen wir die Richtungen der primären Kathodenstrahlen (Anfangsasymptote, A), der Röntgenstrahlen ($\mathfrak{n}$) und der Bahnachse x. Als Azimut β bezeichnen wir den Winkel ($A\mathfrak{n}$) zwischen Kathoden- und Röntgenstrahlen. Ist schließlich λ der Winkel zwischen den Ebenen (Ax) und ($A\mathfrak{n}$), so lautet der benötigte Mittelwert:

$$J_\nu' = \frac{1}{2\pi}\int\limits_0^{2\pi} d\lambda\, J_\nu,$$

wo J_ν durch (25) und (29) gegeben ist. Indem man

$$\cos(\mathfrak{n}x) = \cos\alpha\cos\beta + \sin\alpha\sin\beta\cos\lambda$$

als Integrationsvariable einführt und komplex integriert, findet man leicht:

$$\frac{1}{2\pi}\int d\lambda \sin^2(\mathfrak{n}\,x) = \frac{1}{2}\left[(1+\cos^2\alpha)+\cos^2\beta\,(1-3\cos^2\alpha)\right].$$

Ebenso:

$$\frac{1}{2\pi}\int d\lambda \sin^2(\mathfrak{n}\,y) = \frac{1}{2}\left[(1+\sin^2\alpha)+\cos^2\beta\,(1-3\sin^2\alpha)\right].$$

Nach (25) wird also:

$$\left.\begin{aligned} J_\nu' = \frac{e^2}{c^3}\Big\{&\left[\xi_\nu^2(1+\cos^2\alpha)+\eta_\nu^2(1+\sin^2\alpha)\right] \\ &+\cos^2\beta\left[\xi_\nu^2(1-3\cos^2\alpha)+\eta_\nu^2(1-3\sin^2\alpha)\right]\Big\}.\end{aligned}\right\} \qquad (53)$$

Durch Mittelung über β geht dies $\left(\text{wegen } \overline{\cos^2\beta} = \frac{1}{3}\right)$ wieder in (30) über.

Die Mittelung über die verschiedenen Exzentrizitäten verläuft genau wie in § 4. Analog (32) kommt jetzt:

$$J_\nu'' = \frac{2e^2}{c^3}\,\frac{\pi a_0^2}{Q}\left\{(\Phi_\nu+\Psi_\nu)+\cos^2\beta\,(\Phi_\nu-3\Psi_\nu)\right\}, \qquad (54)$$

wo

$$\left.\begin{aligned} \Phi_\nu &= \int_1^\infty d\varepsilon\;\varepsilon\;(\xi_\nu^2+\eta_\nu^2), \\ \Psi_\nu &= \int_1^\infty d\varepsilon\;\varepsilon\;(\xi_\nu^2\cos^2\alpha+\eta_\nu^2\sin^2\alpha), \\ &= \int_1^\infty d\varepsilon\;\varepsilon\left[\frac{1}{\varepsilon^2}\,\xi_\nu^2+\left(1-\frac{1}{\varepsilon^2}\right)\eta_\nu^2\right].\end{aligned}\right\} \qquad (55)$$

Φ_ν haben wir bereits früher ausintegriert; es ist — vgl. (36) —:

$$\Phi_\nu = \frac{2W}{m}\cdot ij\,H_{ij}(ij)\left[H_{ij-1}(ij)-H_{ij}(ij)\right]. \qquad (56)$$

Andererseits kann man Ψ_ν unter Benutzung der Relation (33) auf die Normalform bringen:

$$\Psi_\nu = \pi^2\cdot\frac{2W}{m}j^2\cdot\left\{\int_1^\infty\frac{d\varepsilon}{\varepsilon}\left[2H_{ij}^2(ij\varepsilon)-H_{ij-1}(ij\varepsilon)\,H_{ij+1}(ij\varepsilon)\right]\right.$$
$$\left.-\int_1^\infty d\varepsilon\,\varepsilon\,H_{ij}^2(ij\varepsilon)\right\}.$$

Die hier stehenden Integrale können wieder nach den oben zitierten Formeln von Lommel[1]) ausgeführt werden; man erhält:

$$\left.\begin{aligned}\Psi_\nu = \pi^2 \cdot \frac{2W}{m} \cdot j^2 \cdot \Big\{ &\big(H_{ij-1}(ij) - H_{ij}(ij)\big)^2 + \frac{1}{ij} H_{ij}^2(ij) \\ + H_{ij-1}(ij) \cdot \Big(\frac{\partial}{\partial\alpha} H_\alpha(ij)\Big)_{\alpha = ij} &- H_{ij}(ij) \cdot \Big(\frac{\partial}{\partial\alpha} H_\alpha(ij)\Big)_{\alpha = ij-1}\Big\} \cdot\end{aligned}\right\} \quad (57)$$

Nach den Debyeschen Formeln (46) entwickelt, ergibt (56) und (57):

$$\left.\begin{aligned}\Phi_\nu &= \pi^2 \frac{2W}{m} \cdot \Big(b_0 b_1 + \frac{1}{5} b_0^2 j^{-2/3} + \cdots\Big), \\ \Psi_\nu &= \pi^2 \frac{2W}{m} \Big(\frac{1}{3} b_0 b_1 \qquad\qquad + \cdots\Big).\end{aligned}\right\} \quad (58)$$

In Ψ_ν fällt das zweite Entwicklungsglied fort.

Da für $j = \infty$ $\Phi_\nu = 3\,\Psi_\nu$, wird das Spektrum nach (54) in der Nähe der Grenze von β unabhängig, wie bereits in § 4 hervorgehoben wurde. Allgemein wird die Azimutabhängigkeit nach (54) und (58):

$$J_\nu'' = \frac{16\pi^3 e^2}{3mc^3} \frac{a_0^2}{Q} \cdot W \cdot \Big[b_0 b_1 + \frac{3}{20} b_0^2 (1 + \cos^2\beta) \cdot j^{-2/3} + \cdots\Big]. \quad (59)$$

Durch Mittelung über β kommt man auf (47) zurück.

Die dritte in § 4 durchgeführte Mittelbildung erledigt sich hier besonders einfach, wenn wir die Dicke der Antikathode d hinreichend klein annehmen, so daß ein bestimmtes Kathodenstrahlelektron auf dem Wege durch die Antikathode praktisch nie mehr als einmal in ein Atom eindringt. Ist N die Anzahl der Atome pro Kubikzentimeter, also $N.d$ die Anzahl pro Quadratzentimeter, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron überhaupt auf ein Atom auftrifft, gleich $N.d.Q$, welche Größe als klein gegen 1 vorausgesetzt ist. Das Bremsspektrum der dünnen Antikathode ist also nach (59):

$$\left.\begin{aligned}\bar{J}_\nu = \frac{16\pi^2}{3\sqrt{3}} \frac{e^6}{mc^3 h} \cdot Nd \cdot \frac{Z^2}{\nu_0^2} \Big(\frac{\nu}{2}\Big)^{2/3} \cdot \Big(\frac{1}{\sqrt{\nu_0 - \nu}} - \frac{1}{\sqrt{\nu_0}}\Big)^{-2/3} \\ \cdot \Big[1 + 0{,}163 \cdot (1 + \cos^2\beta) \cdot \Big\{Z\sqrt{R}\Big(\frac{1}{\sqrt{\nu_0 - \nu}} - \frac{1}{\sqrt{\nu_0}}\Big)\Big\}^{-2/3} + \cdots\Big].\end{aligned}\right\} \quad (60)$$

---

[1]) Vgl. Nielsen, l. c., Gl. (3), (4). In Gl. (4) daselbst ist versehentlich ein Glied weggeblieben, wie man aus Gl. (1) sofort erkennt. Der gleiche Fehler findet sich bei Jahnke-Emde, l. c., S. 166.

Es unterscheidet sich von dem Spektrum (48) der massiven Antikathode (bzw. dessen Grenzfall bei gleichmäßig diffuser Primärstrahlung, vgl. § 4) nicht nur durch die Azimutalabhängigkeit des zweiten Entwicklungsgliedes (diese sollte am stärksten bei leichten Elementen zur Geltung kommen) und durch das Eingehen von $N \,.\, d$ an Stelle von $1/Q_a$, sondern auch in dem Werte von ν_0, der jetzt nicht mehr durch Geschwindigkeitsverlust entstellt ist und unmittelbar gleich eV/h gesetzt werden kann; die spektrale Verteilung sollte also das Aussehen der punktierten Kurve in Fig. 2 haben. Die Abhängigkeit von Spannung und Antikathodenmaterial wird von der in Fig. 2 und 3 dargestellten merklich abweichen; sie wird im wesentlichen durch den Faktor

$$\frac{1}{V^2} \cdot \frac{Z^2 \,.\, \text{Dichte}}{\text{Atomgewicht}} \cdot d$$

charakterisiert sein.

Wir wollen noch einmal zum Fall der massiven Antikathode zurückkehren und die in § 4 offengelassene Frage nach der Richtungsabhängigkeit des Spektrums beantworten. Wir sagten dort: die Richtungsverteilung der Bahnasymptoten in der Antikathode ist ein Mittel zwischen den Grenzfällen völlig diffuser und völlig scharfer Verteilung. Für den ersten Grenzfall wird das Spektrum durch (47) dargestellt, für den zweiten durch (59), wenn hier noch die Mittelung (43) ausgeführt wird. Die beiden Spektren unterscheiden sich nur im zweiten Entwicklungsgliede; an Stelle des Faktors:

$$1 + \frac{b_0}{5\, b_1} j^{-2/3}$$

in (47) steht in (59) der Faktor:

$$1 + \frac{3\, b_0}{20\, b_1} (1 + \cos^2 \beta) j^{-2/3} .$$

Das wirkliche Spektrum wird also etwa durch den Faktor

$$1 + \frac{b_0}{5\, b_1} \left[1 + \frac{\lambda}{4} (3 \cos^2 \beta - 1)\right] \cdot j^{-2/3} (0 < \lambda < 1)$$

beschrieben werden können. Die Richtungsabhängigkeit verschwindet auch hier nahe der Grenze ($j = \infty$).

Auf die Richtungsabhängigkeit der Gesamtstrahlung $\int \overline{J}_\nu d\nu$ soll hier nicht eingegangen werden; da der Anteil der kleinen Frequenzen in jenem Integral überwiegt, wird man dieses Problem einfacher klassisch ohne spektrale Zerlegung behandeln. Formel (54) läßt

erkennen, daß bei der Genauigkeit, mit der wir hier gerechnet haben, die Richtungsverteilung des Spektrums symmetrisch zur Ebene $\beta = 90^0$ wird; dies stimmt mit dem experimentellen Befunde bei langsamen Kathodenstrahlen überein. Bei schnellen Kathodenstrahlen dagegen werden die voreilenden Röntgenstrahlen ($\beta < 90^0$) sowohl an Intensität wie an Härte bevorzugt, was in der älteren Theorie der Bremsstrahlung durch eine Art Dopplereffekt erklärbar war[1]). In der Tat gelten die Formeln (1) für das Feld des beschleunigten Elektrons in der Elektronentheorie nur für langsam bewegte Elektronen; bei schnell bewegten Elektronen tritt ein Faktor $(1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta)^{-3}$ hinzu. Es stände nichts im Wege, diese Dopplerkorrektur in unseren Rechnungen nachzutragen.

Die Theorie würde schließlich — durch Zurückgehen auf die Formeln (4′), (24), (29) usw. — auch über die Polarisation des Bremsspektrums Aufschluß geben. Man würde diese für den Fall der parallelen Bahnasymptoten berechnen können, wobei zu bedenken ist, daß in Wirklichkeit der Polarisationsgrad durch die Diffusion der Kathodenstrahlen heruntergesetzt wird.

Anhang.

Zur Quantentheorie unperiodischer Systeme im allgemeinen.

Wir wollen hier den Zusammenhang verfolgen zwischen unseren Ansätzen für die Hyperbelstrahlung in § 2 und der Formulierung des Korrespondenzprinzips, die der Verf. in der oben (§ 1) zitierten früheren Arbeit vorgeschlagen hat.

Nach dieser Auffassung sagt das Korrespondenzprinzip allgemein gesprochen aus, daß sich das von einem atomaren System emittierte Licht in seinen Interferenzerscheinungen verhält wie ein elektromagnetisches Strahlungsfeld (1); nur darf man in (1) $\mathfrak{q}$ nicht wie in der Hertzschen Theorie mit den wirklichen Bahnbeschleunigungen identifizieren, $\mathfrak{q}$ geht vielmehr aus letzteren durch eine gewisse Mittelung im Phasenraum hervor.

Wir beschreiben die Bewegung des emittierenden Systems durch Lagenkoordinaten u_k und Impulskoordinaten I_k, die im Sinne der Hamiltonschen Mechanik konjugiert seien. Als Impulse I_k wählen wir speziell

[1]) A. Sommerfeld, Phys. ZS. **10**, 969, 1909.

ein System von Integrationskonstanten der partiellen Differentialgleichung des mechanischen Problems. In den stationären, strahlungslosen Zuständen genügt die Bewegung des Systems den Hamiltonschen Gleichungen, welche in unseren Koordinaten integriert ergeben:

$$u_k = \frac{\partial W}{\partial I_k} \cdot t - \varphi_k, \qquad \varphi_k = \text{const}, \qquad I_k = \text{const} \tag{61}$$

($W =$ Energiekonstante als Funktion der I_k). Ein Emissions- oder Absorptionsprozeß dagegen wird durch zeitliche Veränderung der φ_k und I_k charakterisiert sein. Wir bilden die für einen unmechanischen „Übergang" charakteristische „Phase":

$$\varphi = \frac{2\pi}{h} \sum_k \int \varphi_k \, d I_k = \frac{2\pi}{h}\left(t \cdot \int d W - \sum_k \int u_k \, d I_k\right), \tag{62}$$

wo die Integrale von einem bis zum anderen stationären Zustand zu erstrecken sind und h das Plancksche Wirkungsquantum bedeutet. Wir wollen nun in (62) jeweils $\int u_k d I_k$ durch $u_k \int d I_k$ ersetzen, d. h. unter u seinen Mittelwert über den Übergang verstehen. Dann wird:

$$\varphi = -2\pi(\nu t + \sum_k j_k u_k), \tag{63}$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist:

$$\nu = -\frac{1}{h}\int d W, \qquad j_k = \frac{1}{h}\int d I_k. \tag{64}$$

ν ist die „Quantenfrequenz" entsprechend dem $h\nu$-Prinzip, j_k stellt ein Maß für den $k$ten „Quantensprung" dar. Ist W als Funktion der I_k bekannt, so kennt man ν als Funktion der I_k des Anfangs- und Endzustandes oder etwa als Funktion der j_k und der I_k des Anfangszustandes allein. Sind sämtliche Quantensprünge j_k so klein, daß alle $\partial W/\partial I_k$ sich nicht merklich beim Übergang ändern, so wird

$$\nu = -\frac{1}{h}\sum_k \int \frac{\partial W}{\partial I_k} d I_k = -\sum_k j_k \frac{\partial W}{\partial I_k}; \tag{65}$$

in diesem Bereich der j_k hängt also ν wesentlich linear und homogen von den j_k ab.

Wir behaupten nun folgenden Zusammenhang zwischen der in (1) einzusetzenden scheinbaren Beschleunigung $\mathfrak{q}$ und der wirklichen Bahnbeschleunigung $\dot{\mathfrak{v}}$: In einem gewissen ausgezeichneten Koordinatensystem u_k, I_k, das wir als „Normalsystem" bezeichnen wollen, soll gelten:

$$\mathfrak{q} = \int \cdots \int d j_1 \cdots d j_f \int \cdots \int d u_1 \cdots d u_f \, \dot{\mathfrak{v}}(u_k) \, e^{-i\varphi}. \tag{66}$$

Hier bedeutet $\dot{\mathfrak{v}}(u_k)$ die Bahnbeschleunigung eines Elektrons, allgemeiner die vektorielle Summe aller Bahnbeschleunigungen des Systems in einer gewissen Zwischenbahn als Funktion der Lagenkoordinaten u_k. Über die Abhängigkeit der Zwischenbahn von j_k läßt uns das Korrespondenzprinzip selbst im periodischen Falle im unklaren; wir haben nicht versucht, die im Text für einen Freiheitsgrad vorgeschlagene Regel (14) zu verallgemeinern. Die Integrationen über u_k und j_k in (66) sind über deren ganzen Variabilitätsbereich zu erstrecken, also im allgemeinen von $-\infty$ bis $+\infty$.

Damit $\mathfrak{q}$ mit $\dot{\mathfrak{v}}$ identisch wird, ist notwendig und hinreichend, daß W linear in den I_k, bzw. ν linear homogen in den j_k ist. Setzen wir nämlich (65) in (66) ein, so wird der Exponent in (66)

$$-i\varphi = 2\pi i \sum_k j_k\left(u_k - t\cdot\frac{\partial W}{\partial I_k}\right);$$

nach dem Fouriertheorem[1]) wird folglich

$$\mathfrak{q} = \dot{\mathfrak{v}}(u_k) \quad \text{für} \quad u_k = \frac{\partial W}{\partial I_k}\cdot t$$

und das ist nach (61) direkt die Bahnbeschleunigung als Funktion der Zeit t. In diesem Falle geht also das Quantenspektrum in das klassische über (Beispiel: harmonischer Oszillator). Im allgemeinen gilt (65) aber nur für kleine Quantensprünge j_k; nur diese strahlen also quasi-klassisch; im übrigen ist das klassische Spektrum verzerrt.

Wir überzeugen uns jetzt davon, daß (66) für bedingt periodische Systeme in das Bohrsche Korrespondenzprinzip übergeht. Wir wollen den Grenzübergang vom unperiodischen zum periodischen System so vollziehen, daß wir von einem gedämpften periodischen System, das noch streng genommen als unperiodisch mit obigen Formeln behandelt werden kann, ausgehen und schließlich die Dämpfungskonstante gleich Null setzen. Wir setzen an:

$$\dot{\mathfrak{v}} = \sum_{n_k} \mathfrak{a}_{n_k} \cdot e^{-\Sigma u_k(2\pi i n_k + \delta_k)}. \tag{67}$$

Man denke etwa an ein bedingt periodisches System, das wegen seiner begrenzten Lebensdauer mit dem Dämpfungsfaktor

$$e^{-\Sigma \delta_k u_k} = e^{-t\Sigma \delta_k\, \partial W_k/\partial I_k} \tag{68}$$

---

[1])
$$f(v) = \int_{-\infty}^{+\infty} dj \int_{-\infty}^{+\infty} du\, f(u)\, e^{2\pi i(u-v)j}.$$

versehen ist; t läuft vom Moment der Anregung ($t = 0$) bis ∞. Wird das Vorzeichen von I_k so normiert, daß $\partial W/\partial I_k > 0$, so laufen auch alle u_k von 0 bis ∞, und die δ_k in (67) müssen positiv sein. Setzt man (67) in (66) ein, so liefert die Integration über die u_k:

$$\mathfrak{q} = \sum_{n_k} \mathfrak{a}_{n_k} \cdot \int \frac{dj_1}{\delta_1 + 2\pi i(n_1 - j_1)} \cdots \int \frac{dj_f}{\delta_f + 2\pi i(n_f - j_f)} \cdot e^{2\pi i \nu t}. \tag{69}$$

Sind die Dämpfungskonstanten δ_k sehr kleine Zahlen, so haben die Integranden scharfe Maxima für ganzzahlige Quantensprünge $j_k = n_k$. In der Nähe eines solchen Gitterpunktes $j_k = n_k$ sind aber die Größen $\partial W/\partial I_k$ merklich konstant, und man kann ν nach (64) entwickeln:

$$\nu - \nu_{n_k} = -\sum_k \frac{\partial W}{\partial I_k}(j_k - n_k). \tag{70}$$

Setzt man dies für ν in (69) ein und beachtet $\partial W/\partial I_k > 0$, so liefert die Integration über die j_k (am einfachsten komplex um den Pol $j_k = n_k + \delta_k/2\pi i$) in genügender Annäherung

$$\mathfrak{q} = \sum_{n_k} \mathfrak{a}_{n_k} \cdot e^{-2\pi i \nu_{n_k} \cdot t} \cdot e^{-t \cdot \sum \frac{\partial W}{\partial I_k} \cdot \delta_k}. \tag{71}$$

Abgesehen von dem Dämpfungsfaktor (68) erhält man also eine Summe von harmonischen Schwingungen mit den Eigenfrequenzen ν_{n_k}, entsprechend den ganzzahligen Quantensprüngen $j_k = n_k$, deren Amplituden übereinstimmen mit denjenigen der „korrespondierenden" Oberschwingungen in (67). Dies ist in voller Übereinstimmung mit der Quantentheorie der Linienspektren, wenn man festsetzt, daß als „Normalkoordinatensystem" (s. oben) im bedingt periodischen Falle das Winkelvariablensystem zu nehmen ist, dessen Impulskonstanten I_k die sogenannten Phasenintegrale ($\int p_k \, dq_k$) sind.

Um nun die spektrale Zerlegung des Vektors $\mathfrak{q}$ entsprechend (2') durchzuführen, braucht man lediglich bei der Integration über den j_k-Raum in (66) ν als Integrationsvariable einzuführen. Da ν eine Funktion der j_k ist, stellt $\nu = \text{const}$ eine Hyperfläche im j_k-Raum dar. Bezeichnen wir deren Flächenelemente mit dF, so wird das Volumelement des j_k-Raumes

$$dj_1 \, dj_2 \ldots dj_f = \frac{d\nu \, . \, dF}{\sqrt{\sum_k \left(\frac{\partial W}{\partial I_k}\right)^2}}. \tag{72}$$

Indem man (63) und (72) in (66) einsetzt und mit (2′) vergleicht, kommt

$$\mathfrak{q}_\nu = \int \cdots \int \frac{dF}{\sqrt{\sum \left(\frac{\partial W}{\partial I_k}\right)^2}} \cdot \int \cdots \int du_1 \cdots du_f \cdot \dot{\mathfrak{v}}(u_k) \cdot e^{2\pi i \Sigma j_k u_k}. \tag{73}$$

Dies in (3′), (4′), (6′) eingesetzt, liefert also die Spektralanalyse der Quantenstrahlung.

Im Falle eines einzigen Freiheitsgrades ($f = 1$) bleibt in (73) nur eine einzige Integration übrig; als Integrationsvariable führen wir gemäß Gl. (61)

$$u \Big/ \frac{dW}{dI} = t$$

ein; dann schreibt sich (73)

$$\mathfrak{q}_\nu = \int dt \, \dot{\mathfrak{v}} \, e^{2\pi i \frac{dW}{dI} jt}, \tag{74}$$

wo jetzt die Bahnbeschleunigung unmittelbar als Funktion von t angeschrieben werden kann.

Macht man für $\dot{\mathfrak{v}}$ in (73) speziell den Ansatz (67), so kann man die Integration in (73) ähnlich wie in (69), (71) näherungsweise für solche Gitterpunkte n_k ausführen, die nahe bei der Hyperfläche $\nu = \text{const}$ liegen. Man erhält dann als Beiträge dieser Eigenfrequenzen ν_{n_k}:

$$\mathfrak{q}_\nu = \sum_{n_k} \mathfrak{a}_{n_k} \frac{1}{2\pi i (\nu - \nu_{n_k}) - \sum_k \frac{\partial W}{\partial I_k} \delta_k}. \tag{75}$$

Setzt man dies in (2′) ein und integriert über ν, so kommt man natürlich auf (71) zurück. Man beachte die formale Übereinstimmung der Nenner in (75) mit den Resonanznennern der Strahlungstheorie in der Nähe der Eigenfrequenzen [nur für diese ist Gl. (75) abgeleitet]. Vielleicht lassen sich von hier aus Anhaltspunkte für eine konsequente Quantentheorie der Dispersion gewinnen, bei der die Quantenfrequenzen ν_{n_k} automatisch als Resonanzstellen erscheinen.

Um obige Ansätze auf spezielle Probleme anzuwenden, ist die Frage nach dem Normalkoordinatensystem u_k, I_k entscheidend. Bei den bedingt periodischen Systemen besitzt man als ausgezeichnetes System die Winkelvariablen. Bei unperiodischen Problemen, die auch bedingt periodische Lösungen besitzen, liegt es nahe, die Winkelvariablen der

periodischen Bewegungen als Normalkoordinaten für die unperiodischen zu übernehmen. Dies ist der Weg, den wir bei der Hyperbelbewegung mit Erfolg eingeschlagen haben.

In der Tat: bei der Keplerellipse ist die Winkelvariable

$$u = \frac{1}{2\pi}(\varepsilon \sin w - w),$$

wo w die exzentrische Anomalie, und die dazu konjugierte Impulskoordinate ist

$$I = Z\sqrt{\frac{R h^3}{-W}}.$$

Bei der Hyperbel nehmen wir entsprechend

$$u = \frac{1}{2\pi}(\varepsilon \operatorname{\mathfrak{Sin}} w - w), \quad I = Z\sqrt{\frac{R h^3}{W}}. \tag{76}$$

Hiernach ist

$$\frac{dW}{dI} = -\frac{2}{Z\sqrt{R}} \cdot \sqrt{\frac{W}{h}}^3.$$

Andererseits ist nach (64) und (76)

$$j = Z\sqrt{Rh}\left(\frac{1}{\sqrt{W_e}} - \frac{1}{\sqrt{W_a}}\right). \tag{77}$$

Folglich

$$\frac{dW}{dI} \cdot j = -\frac{2}{h}\sqrt{W^3}\left(\frac{1}{\sqrt{W_e}} - \frac{1}{\sqrt{W_a}}\right). \tag{78}$$

Die Formeln (74) und (78) stimmen aber dem Sinne nach völlig mit den Formeln (11′) und (12′) überein, die wir der Berechnung des Bremsspektrums zugrunde legten [1]).

Zusammenfassung. Es wird ein „Korrespondenzprinzip" für die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen Hyperbelbahnen vorgeschlagen in enger Analogie zum Bohrschen Korrespondenzprinzip für die Keplerellipsen (Wasserstoffproblem) (§ 2, 3). Durch Mittelung über die verschiedenen Hyperbeln, welche Kathodenstrahlen beim Eindringen in eine

[1]) Würde man an Stelle von (76) $I = W$ setzen, so würde $j = -\nu$, $u = t$ werden, und man käme auf das klassische Spektrum. Diesen Weg hat im Prinzip Kramers eingeschlagen; er ist unbefriedigender, weil die kurzwellige Grenze durch eine zusätzliche Hypothese hineingesteckt wird. Die Grenze kommt dagegen automatisch heraus, wenn I für $W = 0$ unendlich wird, wie es in (76) der Fall ist.

(massive) Antikathode beschreiben (§ 4), ergeben sich die Gesetze des kontinuierlichen Röntgenspektrums in Übereinstimmung mit den Messungen von Kulenkampff (§ 5). Die Theorie verlangt, daß das Spektrum in der Nähe der Grenze von der Emissionsrichtung unabhängig ist. Außerdem werden die Eigenschaften eines in sehr dünner Antikathode erzeugten Spektrums vorausgesagt (§ 6). In einem Anhang wird gezeigt, daß der Korrespondenzansatz für die Hyperbelstrahlung im Sinne einer konsequenten Verallgemeinerung des Korrespondenzprinzips auf beliebige unperiodische Systeme liegt.

München, Institut für Theoretische Physik, Juli 1924.

Über die relative Helligkeit schwarzer Strahlung beim Gold- und Platinschmelzpunkt.

Von **Fr. Hoffmann** [1]) in Charlottenburg.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 2. August 1924.)

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Um den Platinschmelzpunkt als thermometrischen Fixpunkt auf der Temperaturskale der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt festzulegen, wurde die Helligkeit schwarzer Strahlung bei diesem Punkte relativ zum Goldschmelzpunkt mit dem Spektralphotometer in drei Farben gemessen. Als Strahlungsquelle diente ein Iridium-Widerstandsofen mit Iridiumruthenium-Iridiumthermoelement neben mehreren Platinwiderstandsöfen nach Lummer-Kurlbaum bei dem Goldschmelzpunkt. Die Messungen ergaben bei verschiedenen Anordnungen des strahlenden Hohlraumes im Iridiumofen in guter Übereinstimmung für den Platinschmelzpunkt 1772^0, wenn man die Beobachtungen im Iridiumofen für sich betrachtet; dagegen schwanken die Werte von 1768 bis 1774^0, wenn man die Beobachtungen im Iridiumofen mit denen im Platinofen beim Goldschmelzpunkt kombiniert. Eine spätere Wiederholung der Messungen in einem vollständig neu hergestellten Iridiumofen bestätigte im wesentlichen den ersten Wert. Als wahrscheinlichster Wert ergibt sich aus allen Messungen für den Platinschmelzpunkt

$$t_{\mathrm{Pt}} = 1771 \pm 2^0\,\mathrm{C}$$

mit den zugehörigen Werten für

$$\ln V . \lambda . 10^4 = 3{,}707$$

und die relative Helligkeit der schwarzen Strahlung beim Platin- und Goldschmelzpunkt im Rot ($\lambda = 0{,}656\,\mu$) $\quad V = 284.$

Die von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt adoptierte Temperaturskale ist in dem Bereiche oberhalb 1100^0 C nicht mehr gasthermometrisch, sondern radiometrisch festgelegt worden [2]), und zwar wird sie praktisch verwirklicht nach dem Wienschen Strahlungsgesetz, das die Helligkeit des schwarzen Strahlers H_1 und H_2 in einem hinreichend engen Spektralgebiete von der Wellenlänge λ in Beziehung setzt zu den absoluten Temperaturen T_1 und T_2 dieses Strahlers. Es ist nämlich:

$$\ln \frac{H_2}{H_1} = \frac{c}{\lambda}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

worin λ in μ gemessen, die Strahlungskonstante $c = 14\,300$ und

$$T = t + 273$$

gesetzt wird. Soll mit Hilfe dieser Formel eine Temperatur bestimmt werden, so wird man zweckmäßig von einer möglichst hohen, aber gasthermometrisch noch sicher festgelegten Temperatur ausgehen und aus dem

[1]) Bei den Versuchen und Messungen leisteten die Techniker Herr Nerrlich und Zeidler wertvolle Hilfe.

[2]) Ann. d. Phys. (4) **48**, 1034, 1915; ZS. f. Instrk. **36**, 20, 1916.

Verhältnis der Helligkeit des schwarzen Strahlers bei der zu bestimmenden und der bekannten Temperatur die obere relativ zur unteren festlegen. Als Ausgangstemperatur bietet sich die des Goldschmelzpunktes $t = 1063^0$ als ausgezeichnet reproduzierbar und gasthermometrisch gut bestimmt dar. Als obere Temperatur empfiehlt es sich, zunächst ebenfalls gut reproduzierbare Fixpunkte zu wählen, die, nachdem sie einmal festgelegt sind, ihrerseits als Ausgangspunkt für andere, besonders höhere Temperaturen dienen können. Als erster Fixpunkt dieser Art wurde vom Verf. mit W. Meissner [1919] [1]) der Palladiumschmelzpunkt radiometrisch festgelegt. Dabei ergab sich für die relative Helligkeit des schwarzen Strahlers beim Palladium- und Goldschmelzpunkt der Wert 81,5 bei der Wellenlänge $\lambda = 0{,}6563\,\mu$, woraus sich für den Palladiumschmelzpunkt 1557^0 ergab. Die vorliegende Arbeit hat nun zum Ziel, im wesentlichen nach derselben Methode die relative Helligkeit beim Platinschmelzpunkt zu bestimmen und damit auch dessen Temperatur festzulegen.

Die früher benutzte Methode läßt sich kurz so charakterisieren: In einem Hohlraumstrahler, in dessen Innerm sich die Lötstelle eines fest montierten Thermoelementes befand, wurde die Temperatur des Schmelzpunktes in der Weise festgelegt, daß durch die vordere Öffnung ein zweites Thermoelement mit dem Schmelzdraht zwischen seinen Schenkeln eingeführt und die Thermokraft bestimmt wurde, die das erstere dann zeigt, wenn das Schmelzen eintrat. Nach Entfernen des „Schmelzelementes“ wurden dann die längere Zeit beanspruchenden optischen Beobachtungen angestellt, wobei die Thermokraft des festen „Halteelementes“ konstant erhalten wurde. Der sonst üblichen Methode gegenüber, bei der der Schmelzdraht sich im Innern des Ofens befindet und die optischen Beobachtungen während des Temperaturanstieges bis zum Schmelzpunkt angestellt werden, hat diese gewisse Vorzüge, die in folgendem bestehen: Eine der Grundbedingungen dafür, daß der Hohlraum schwarz strahlt, nämlich daß seine Wände möglichst gleich temperiert sind, ist offenbar viel sicherer erfüllbar, wenn bei längerer Konstanz ein Temperaturausgleich stattgefunden hat, als wenn eine stärkere Überhitzung des Heizmantels besteht, wie sie zur Erzielung des Temperaturanstieges erforderlich ist. Ferner ist der aus einer optischen Beobachtungsreihe gewonnene Wert wohl sicherer, wenn er aus einer größeren Zahl von Einstellungen bei konstanter Temperatur gemittelt werden kann, als wenn er aus einer Reihe sich ändernder Einstellungen interpoliert werden

[1]) Fr. Hoffmann u. W. Meissner, Ann. d. Phys. (4) **60**, 201—232, 1919.

muß. Andererseits bestehen natürlich auch mancherlei Bedenken gegen diese „indirekte“ Methode, die im wesentlichen darin gipfeln, daß es mehr oder weniger zweifelhaft erscheint, ob auch nach Entfernen des Schmelzelementes bei gleicher Thermokraft des Halteelementes die Temperatur der anvisierten Hinterwand des Hohlraumes wirklich die des Schmelzpunktes ist. Wir haben seinerzeit, um alle Bedenken dieser Art zu zerstreuen, den Grundversuch gemacht, einen Hohlraum unmittelbar in schmelzendes Metall (Gold, Kupfer und Palladium) einzutauchen und haben aus der Tatsache, daß die aus diesem austretende Helligkeit vollkommen mit der aus dem schwarzen Körper mit Halteelement übereinstimmt, den Schluß gezogen, daß nach dieser Methode einwandfrei die Temperatur des Schmelzpunktes hergestellt werden kann. Es erschien danach aussichtsreich, denselben Weg auch für die Darstellung des Platinschmelzpunktes einzuschlagen.

§ 1. Der Iridiumofen und das Thermoelement aus Iridiumruthenium-Iridium. Das erste Erfordernis für die Ausführung des Planes war die Herstellung eines schwarzen Körpers, in dem Temperaturen bis etwa 1800° C thermoelektrisch hinreichend sicher gemessen werden können. Dazu stand in der Reichsanstalt ein Iridium-Widerstandsofen mit Iridiumruthen-Iridium-Thermoelement [1]) zur Verfügung. Dieser Ofen, der sich bei der Untersuchung der Erweichungstemperaturen der Segerkegel bis zum Platinschmelzpunkt [2]) innerhalb der damals angestrebten Genauigkeit von 5° recht gut bewährt hatte, war durch sorgfältige Untersuchung der Fehlerquellen im Laufe der Zeit so weit verbessert worden, daß die Reproduzierbarkeit von Temperaturen bis 1800° auf etwa 1° durchaus möglich erschien. Allerdings erfordert die thermoelektrische Messung allein schon eine Meßeinrichtung, die nicht nur hinreichend empfindlich, sondern auch frei ist von allen Störungen durch parasitäre elektromotorische Kräfte. Denn der Temperaturgradient der Thermokraft $\varepsilon = \frac{dE}{dt}$ des Iridiumruthen-Iridium-Thermoelementes beträgt nur etwa $^1/_5$ von der eines Platin-Platinrhodium-Elementes ($\sim 11\,\mu$V/Grad), wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht.

Bei dem zu den Messungen benutzten Apparat, bestehend aus dem thermokraftfreien Kompensator von Diesselhorst, und Kugelpanzergalvanometer betrug die Empfindlichkeit etwa 5 Skalenteile/Mikrovolt,

[1]) Die Bezeichnung der Thermoelemente erfolgt stets in der Weise, daß die Reihenfolge der Schenkel die Richtung des Stromes in der erwärmten Hauptlötstelle angibt.

[2]) Fr. Hoffmann, Ber. d. Ver. dtsch. Fabrik. feuerf. Prod. 29, 45—53, 1909.

	t	E	dE/dt
	20⁰	0 μV	2,07 μV/Grad
Au-Schmelzpunkt	1063	2578	2,54
Pd- „	1557	3730	2,04
Pt- „	1770	4126	1,73

so daß der Fehler der Messung sicher unter 0,1⁰ lag. Der geringe Gradient des Thermoelementes selbst bietet mithin keine Schwierigkeit, wohl aber der Umstand, daß er in hohen Temperaturen abnimmt, und ferner die Inhomogenität der Schenkel.

Schon bei den ersten genaueren Messungen mit dem Thermoelement war erkannt worden, daß seine Zuverlässigkeit wesentlich daran geknüpft ist, daß es während der ganzen Meßreihe unverrückt seine Lage im Ofen beibehält. Bekanntlich ist bei jedem Thermoelement, dessen Schenkel nicht völlig homogen sind, die Thermokraft nicht allein von der Temperatur der Hauptlötstelle abhängig, sondern auch von der Temperaturverteilung längs der Schenkel. Bei dem IrRu-Ir-Element ist dies in besonders starkem Maße der Fall, weil seine Schenkel nicht homogen genug hergestellt werden können und wohl auch im Ofen inhomogen werden. Schon damals wurde deshalb die Einrichtung getroffen, daß das Element in derselben Lage, in der es gebraucht wurde, im Ofen mit Schmelzpunkten und auf optischem Wege geeicht werden konnte. Im weiteren Verlauf wurde das Element noch einmal aus dem Ofen genommen und seine Schenkel auf Inhomogenität untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Homogenität auf lange Strecken hin überraschend gut war, daß aber einige wenige engbegrenzte Stellen Quellen starker Thermokräfte waren. Es gelang, diese Stellen zu entfernen und aus den übriggebliebenen Stücken ein Element zusammenzusetzen, bei dem selbst bei örtlicher Erhitzung bis zur hellsten Glut in spitzer Knallgasflamme nur wenige Mikrovolt auftraten.

Eine zweite empfindliche Fehlerquelle liegt in der Unbestimmtheit der Größe der an den beiden Nebenlötstellen auftretenden Thermokräfte, wenn deren Temperatur nicht ganz sicher gemessen werden kann. Da die Schenkel bei etwa 1 mm Dicke nicht sehr weit aus dem Ofen herausragen, übertragen sie noch sehr beträchtliche Wärmemengen durch Leitung auf die Lötstellen, so daß diese, auch wenn sie in Röhren mit gut gekühlten Wänden liegen, sich merklich über die Umgebungstemperatur erwärmen. Ein Fehler in der Temperaturbestimmung der Nebenlötstellen fällt aber um so stärker ins Gewicht, je kleiner der Temperaturgradient der Thermokräfte an der Hauptlötstelle im Vergleich

zu dem an der Verbindung der beiden Schenkel mit den kupfernen Zuführungen ist. Beim IrRu-Ir-Element, dessen Gradient nach einem anfänglichen Anstieg wieder sinkt und bereits beim Palladiumschmelzpunkt geringer ist als bei 20°, sind die Verhältnisse wenig günstig, und noch ungünstiger werden sie, wenn sich die beiden Lötstellen ungleich erwärmen. Die ganze Unsicherheit läßt sich aber beseitigen durch folgende Versuchsanordnung (Fig. 1): An die beiden freien Enden des Iridiumruthen- und Iridiumschenkels wurden außer den beiden Kupferdrähten, die als Zuleitungen dienten, noch zwei Konstantandrähte angelötet, so daß die Lötstellen der so entstehenden Konstantan-Kupferthermoelemente mit den Lötstellen IrRu/Cu und Ir/Cu zusammenfallen und sich ihre Temperaturen einzeln sicher bestimmen lassen (Fig. 1). Eine einfache Rechnung zeigt, daß die Summe der elektromotorischen Kräfte an den beiden Lötstellen

Fig. 1.

$$\delta E = \frac{\delta E_{b\beta}}{\delta t}\delta t_b - \frac{\delta E_{a\beta}}{\delta t}\delta t_a,$$

wenn deren Temperaturen um δt_a und δt_b von einer Solltemperatur (20°) abweichen, auch gegeben ist durch

$$\delta E = \eta_b \cdot (\delta E_{\alpha\beta})_b - \eta_a \cdot (\delta E_{\alpha\beta})_a,$$

worin $\delta E_{\alpha\beta}$ die Abweichung der Thermokraft des Konstantan-Kupferthermoelementes an der Lötstelle a oder b von einem Sollwert (bei 20°) bezeichnet. Dabei sind die beiden Koeffizienten

$$\eta_a = \frac{\varepsilon_{a\beta}}{\varepsilon_{\alpha\beta}} \quad \text{und} \quad \eta_b = \frac{\varepsilon_{b\beta}}{\varepsilon_{\alpha\beta}}$$

durch das Verhältnis der Temperaturgradienten $\varepsilon = \frac{\delta E}{\delta t}$ zwischen IrRu/Cu und Ir/Cu gegeben. Durch besondere Messungen wurden diese Koeffizienten vor Ingebrauchnahme des Elementes zwischen 0 und 40° bestimmt zu

$$\eta_a = 0{,}0748 \quad \text{und} \quad \eta_b = 0{,}0230,$$

woraus sich ergibt, daß die Temperatur der Lötstelle IrRu/Cu mit über dreimal so großem Gewicht in die Messung eingeht wie die der Lötstelle Ir/Cu. Obwohl auf diese Weise durch die einfache Messung zweier Thermokräfte die Temperatur der Nebenlötstellen auch bei stärkerer Abweichung vom Sollwert jederzeit in Rechnung gesetzt werden konnte, wurde doch stets mit Hilfe einer besonders regulierbaren Wasserspülung

dafür gesorgt, daß diese Abweichungen immer so gering blieben, daß die anzubringende Korrektion, deren Betrag sicher auf 1 Proz. genau bekannt war, selten über 1 bis 2° betrug.

Fig. 2.

Der zu den Messungen benutzte Iridium-Widerstandsofen (Fig. 2) war von W. C. Heraeus geliefert. Das Iridiumheizrohr von 40 mm lichter Weite und 290 mm Länge mit angeschweißten Platinflanschen ist an bügelförmig gebogenen Silberzuführungen federnd horizontal gelagert.

Als Wärmeschutz dienen konzentrische Magnesiarohre mit Magnesitschüttungen. Der hintere Einbau (Fig. 2 rechts) bezweckt, dem Halteelement aus Ir Ru-Ir eine vollkommen unverrückbare Lage in der Achse des Rohres zu sichern. Das Element ist deshalb mit Magnesiakapillaren über den Schenkeln in ein durchgehendes Magnesiarohr eingeschlossen, das durch Magnesiascheiben zentrisch gehalten wird. Das hintere Ende des Ofens ist durch einen mit Wasser gekühlten doppelwandigen Eisentrichter geschlossen, in dessen zentrale Öffnung das innere Messingrohr der Kühlvorrichtung für die Nebenlötstellen des Thermoelementes eingekittet ist. Die vier Zuführungen zu den Nebenlötstellen aus Konstantan und Kupfer sind durch den hinteren Verschluß der Kühlung hinausgeführt, die Kupferdrähte unmittelbar an den Schalter, die Konstantandrähte unter Einschaltung eines Eisgefäßes für die zweiten Nebenlötstellen Konstantan-Kupfer. Als Kühlwasser diente Leitungswasser, das dadurch temperiert wurde, daß es eine in einem großen Wasserbecken liegende Bleischlange durchfloß. Um die Verdampfung des Iridiums möglichst hintanzuhalten, wurde ein sehr langsamer Strom von trockenem Stickstoff an den beiden bezeichneten Stellen in das Innere des Heizrohres geleitet. Als vorderer Einbau wurden außer zahlreichen Versuchsanordnungen bei den Hauptmeßreihen die beiden in A und B wiedergegebenen Anordnungen benutzt. Bei A ist aus zwei ineinandergestülpten, innen geschwärzten Magnesiatiegeln ein strahlender Hohlraum geschaffen, in dessen Innerm die Lötstelle des Halteelementes hineinragt. Über die Spitze des Elementes ist, um die anvisierte Fläche zu vergrößern, eine pilzförmige Kappe aus Magnesia geschoben, wobei die zentrale Bohrung so weit geführt ist, daß die Lötstelle nur durch eine sehr dünne Wand von der Vorderfläche getrennt ist. Diese Kappe wurde mannigfach variiert, u. a. wurde eine solche aus Iridium hergestellt, bei der die Vorderseite durch eine dünne Schicht aus Magnesia, Eisen-, Chrom- und Kobaltoxyd geschwärzt war. Bei B ist das Thermoelement so angeordnet, daß die Lötstelle wie beim Lummer-Kurlbaumschen Körper unmittelbar vor der anvisierten Hinterwand, hier ein geschwärztes Magnesiascheibchen, lag. Zu dem Zweck mußten die Schenkel des Elementes kurz vor der Lötstelle durchgebrochen und rechtwinklig wieder zusammengeschweißt werden. Der innerste strahlende Hohlraum, der diesmal in ein besonderes konzentrisches Magnesiarohr gelagert und demgemäß kleiner war, mußte weiter nach vorn geschoben werden, da sich die heißeste Zone des Iridiumrohres dorthin verlagert hatte. Die Heizung des Rohres geschah mit Wechselstrom, der an Ort mit einem 10 kW-Transformator auf die erforderliche niedrige Spannung

gebracht wurde. Die konstante Stromstärke beim Platinschmelzpunkt betrug etwa 800 Amp.

§ 2. Die Methode der Schmelzpunktsbestimmung. Die in dem Platinofen mit freiliegendem Halteelement befolgte Methode ist eingehend in unserer Arbeit über den Palladiumschmelzpunkt[1]) besprochen worden: An einem von vorn in den strahlenden Hohlraum eingeführten Thermoelement, zwischen dessen Schenkeln sich der Schmelzdraht befindet, wird der Schmelzpunkt beobachtet und zugleich die Thermokraft des Halteelementes bei diesem Punkte bestimmt. Schon damals wurde gefunden, daß vor dem Durchschmelzen eine Verzögerung des Ganges bis zum völligen Stillstand beim Schmelzelement eintritt, die der Wirkung der Schmelzwärme zugeschrieben wurde. Eingestellt wurde auf die Thermokraft, die das Halteelement zeigte, wenn diese Verzögerung bemerkt wurde. Sehr viel schärfer läßt sich aber der Beginn des Schmelzens festlegen, wenn man die Differenz in der Angabe beider Elemente aufzeichnet. Das Verfahren sei an zwei Goldschmelzpunkten nach Fig. 3a und b erläutert. Bei a zeigt die Thermokraft des Schmelzelementes eine nur wenig deutliche Verzögerung, bei der man bei Betrachtung des Ganges allein unsicher sein könnte, ob sie reell ist, während bei b völlige Konstanz eintritt. In den Differenzkurven läßt sich jedoch in beiden Fällen ganz scharf der Beginn des Schmelzens festlegen. Im Fall b ist übrigens das gleiche Element wie in Fall a als Schmelzelement benutzt, das außerdem aus dem gleichen Drahtvorrat stammt wie das Halteelement; nur sind in b die Schenkel des Elementes umgedreht, so daß die häufiger benutzten Enden außerhalb des Ofens lagen. Man sieht, daß Schmelzelement und Halteelement nach dem Umdrehen wieder vollkommen übereinstimmen, während vorher die Thermokraft des Schmelzelementes um etwa 10 μV infolge längeren Gebrauches gesunken war. Die Thermokräfte beim Beginn des Schmelzens bringen das auch zum Ausdruck, während die Werte beim Durchschmelzen (zufällig) Übereinstimmung vortäuschen. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß an dem Schmelzelement der Punkt des Schmelzbeginns mit großer Schärfe festgelegt werden kann. Der Punkt, an dem Durchschmelzen des Drahtes eintritt, liegt verschieden, im Mittel um etwa 5 μV, entsprechend etwa 0,5° höher. Würde man die Thermokraft des Halteelementes im Augenblick des Durchschmelzens zugrunde legen, so würde man offenbar einen Fehler machen von dem Betrage, um den dies Element seit Beginn des Schmelzens

[1]) l. c., S. 212.

dem Schmelzelement vorangeeilt ist. Die Größe dieses Fehlers ist unbestimmt und hängt u. a. von der Geschwindigkeit des Temperaturanstieges ab. Aber auch die Thermokraft des Halteelementes bei Schmelzbeginn ist nicht ebenso sicher zu bestimmen wie die des Schmelzelementes bei diesem Punkt, weil geringe Verschiedenheiten in der Lage des Schmelzdrahtes zur Hauptlötstelle des Halteelementes die Differenz in den Angaben beider Elemente verschieden groß erscheinen lassen. Um den dadurch entstehenden Fehler auszuschalten, wurde so verfahren, daß von Zeit zu Zeit das Halteelement mit dem Schmelzelement „abgetastet“ wurde, d. h. daß die Hauptlötstelle des Halteelementes mit den zu diesem Zwecke zusammengeschmolzenen Schenkeln des Schmelzelementes in Berührung gebracht wurde und die Differenz ihrer Thermokraft bei vollkommener Temperaturkonstanz bestimmt wurde. Die Thermokraft des Halteelementes beim Goldschmelzpunkt wurde dann in der Weise berechnet, daß an dem Werte, den das Schmelzelement bei Beginn des Schmelzens zeigte, die so bestimmte

	Halteelement	Schmelzelement
Beginn des Schmelzens .	10336	10328 μV
Durchschmelzen . . .	10357	10338 „

Differenz: $+21 = \sim 2^0$, $+10 = \sim 1^0$.

Fig. 3a.

	Halteelement	Schmelzelement
Beginn des Schmelzens .	10337	10337 μV
Durchschmelzen . . .	10349	10339 „

Differenz: $+12 = \sim 1^0$, $+2 = \sim 0^0$.

Fig. 3b.

„Tastdifferenz“ angebracht wurde. Besondere Versuche zeigten, daß diese Methode auch dann noch zu durchaus einwandfreien Werten führte, wenn die Differenz zwischen beiden Elementen während der Schmelzpunktsbeobachtung größere Beträge annimmt.

Nicht ganz so einfach liegen die Verhältnisse beim Iridiumofen überhaupt und beim Palladium- und Platinschmelzpunkt im besonderen. Beim Gold- und Palladiumschmelzpunkt läßt sich auch im Iridiumofen noch ein Pt-PtRh-Element als Schmelzelement benutzen. Bei dem großen Unterschied in den Thermokräften dieses Elementes und des Halteelementes aus IrRu-Ir läßt sich aber mit den Differenzen nicht mehr rechnen. Im Prinzip nach der gleichen Methode ließ sich jedoch so verfahren, daß beim Abtasten — allerdings ohne metallische Berührung — in einem größeren Temperaturgebiet ober- und unterhalb des Schmelzpunktes der Quotient beider Thermokräfte in Abhängigkeit von der Thermokraft des einen Elementes bestimmt und mit diesem Quotienten die Thermokraft des PtRh-Elementes auf die des IrRu-Elementes umgerechnet wurde. Die Rechenarbeit ist dadurch zwar vergrößert, aber das Ergebnis zeigt, daß der Goldschmelzpunkt im Iridiumofen mit genau der gleichen Schärfe festgelegt werden kann wie im Platinofen. Anders bei den beiden anderen Schmelzpunkten: Schon beim Palladiumschmelzpunkt ist der Schmelzbeginn nicht immer so eindeutig erkennbar wie beim Gold. Kurz vor dem Durchschmelzen tritt zwar auch beim Schmelzelement ein Abweichen von dem stetigen Gange ein, aber es zeigen sich mitunter auch stärkere Schwankungen, die sich aus der Wärmetönung beim Schmelzen nicht erklären lassen. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Platinschmelzpunkt, bei dem der Schmelzdraht zwischen den Schenkeln eines zweiten IrRu-Ir-Elementes lag. Auch hier zeigen sich oft ähnliche Störungen: in vielen Fällen erfolgt aber auch das Durchschmelzen ohne jede voraufgegangene Gangänderung ganz plötzlich, so daß ein Schmelzbeginn vom Durchschmelzen nicht zu trennen ist. Spätere Messungen mit einem Ir-freien Element (vgl. § 6) haben jedoch gezeigt, daß sich diese Unsicherheit gänzlich beseitigen läßt.

§ 3. Die photometrischen Messungen. Als Photometer diente wiederum wie 1919 das König-Martenssche Spektralphotometer, bei dem ein fest mit dem Kollimator verbundener Arm eine Linse trug, durch die das anvisierte Feld auf dem Spalt abgebildet wurde. Eine wesentliche Erleichterung und größere Sicherheit bei der Einstellung auf das Objekt gewährte eine Justiervorrichtung, die aus einem Reiter *R* bestand, der in genau fixierter Stellung auf den Arm *A* vor den Spalt gesetzt wurde

(Fig. 4). Dieser Reiter trug ein total reflektierendes Prisma *P*, das die Strahlenachse um 90° brach. In der der Spaltebene korrespondierenden Ebene befand sich ein Rähmchen *r* zur Aufnahme eines blanken oder mattierten Glasscheibchens, das einen Strich *S'* von der Länge des Spaltes *S* in solcher Lage trug, daß von dem durch die Linse *L* entworfenen reellen Bilde des anvisierten Objektes genau dieselbe Stelle auf diesen Strich fiel, wie nach Fortnahme des Reiters auf den wirklichen Spalt. Die Benutzung dieser Justiervorrichtung erleichterte nicht nur die Einstellung, sondern ermöglichte es auch, mit großer Sicherheit ganz bestimmte Teile der Strahlungsquelle anzuvisieren. So wurde z. B. beim schwarzen Körper, in dessen Innerm sich die Hauptlötstelle des Halteelementes vor der Hinterwand befand, ehe das Element durch Temperaturausgleich völlig verschwand, so eingestellt, daß eine Stelle in unmittelbarer Nähe der Lötstelle, aber nicht das Thermoelement selbst anvisiert wurde.

Fig. 4.

Bei den photometrischen Messungen, die wie früher in den drei Farben Rot ($\lambda = 0{,}656\,\mu$), Gelb ($0{,}589\,\mu$) und Grün ($0{,}546\,\mu$) stattfanden, wurde eine wichtige Kontrolle eingeführt, die es erlaubte, die innere Übereinstimmung der Winkelwerte nachzuprüfen. Für die Abhängigkeit des Einstellwinkels φ von der Wellenlänge λ des hindurchgegangenen Lichtes bei gegebener Temperatur des anvisierten schwarzen Körpers läßt sich nämlich folgende Beziehung ableiten: Ist J die Strahlungsintensität des schwarzen Körpers, J_0 die der Vergleichslampe im Kopf des Photometers, so gilt

$$J \,.\, \alpha = J' \alpha' \,.\, \mathrm{tg}^2\, \varphi\,,$$

worin $J \,.\, \alpha$ und $J' \alpha'$ die infolge von Absorption (durch Linsen, Mattscheibe usw.) geschwächten, in den Kollimatorspalt eintretenden Intensitäten sind. Wird nun vorausgesetzt, daß auch diese Strahlungen noch die Intensitätsverteilung der schwarzen Strahlung haben, also „grau“

sind, so gilt für zwei Wellenlängen λ_1 und λ_2

$$\ln\frac{J_2}{J_1} = 5 \cdot \ln\frac{\lambda_1}{\lambda_2} + \frac{c}{T}\cdot\left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)$$

und

$$\ln\frac{J_2'}{J_1'} = 5 \cdot \ln\frac{\lambda_1}{\lambda_2} + \frac{c}{\Theta}\cdot\left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right),$$

worin T die Temperatur des schwarzen Körpers, Θ die „Farb“temperatur der Vergleichslampe ist, d. h. diejenige Temperatur, die ein schwarzer Körper haben müßte, damit seine Strahlungsintensitäten bei den Wellenlängen λ_1 und λ_2 in demselben Verhältnis zueinander stehen wie bei der Vergleichslampe. Folglich wird:

$$\ln\frac{J_2}{J_1}\frac{J_1'}{J_2'} = c\cdot\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\Theta}\right)\cdot\left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)$$

oder

$$\ln\frac{\operatorname{tg}^2\varphi_2}{\operatorname{tg}^2\varphi_1} = c\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\Theta}\right)\cdot\left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right),$$

d. h. $\ln \operatorname{tg}^2\varphi$ muß eine lineare Funktion von $\frac{1}{\lambda}$ sein von der Gestalt

$$\ln \operatorname{tg}^2\varphi = A - B\frac{1}{\lambda},$$

worin $B = c\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\Theta}\right)$ ist, und die Farbtemperatur Θ aus Messungen bei zwei Wellenlängen bestimmt werden kann. Liegen Messungen bei mehr als zwei Wellenlängen bei einer Temperatur vor, so läßt sich prüfen, ob diese lineare Beziehung erfüllt ist, und treten Messungen bei mehreren Temperaturen hinzu, so läßt sich wieder kontrollieren, ob sich in allen Fällen Θ gleich ergibt. Dies ist nun in der Tat sehr nahe der Fall. Die Berechnung der Farbtemperatur der Vergleichslampe aus einer großen Zahl von Beobachtungen ergab $\Theta = 2148^0$. Die Kenntnis dieses Wertes ist aber auch noch von einer anderen wichtigen Bedeutung: sie erlaubt, die Helligkeitsverteilung der Vergleichslampe im ganzen Spektralbereiche zu berechnen und gibt damit die rechnerische Grundlage für die Spaltbreitenkorrektion.

Diese Spaltbreitenkorrektion, d. h. die Korrektion, die an den Ablesungen eines Spektralphotometers anzubringen ist, um sie auf unendlich schmale Spalte zu reduzieren, ist in unserer früheren Arbeit vernachlässigt worden, weil die damals benutzten Spaltbreiten (Kollimatorspalt 0,2 mm, Okularspalt 0,3 mm), wie eine besondere Rechnung gezeigt hatte, den Wert des Helligkeitsverhältnisses nur in sehr geringem Maße beein-

flussen. Immerhin schien es wünschenswert, in jedem einzelnen Falle die Größe der Korrektion zu kennen, um Messungen bei verschiedenen Spaltbreiten miteinander vergleichen zu können. Nachdem diese Berechnung, über die besonders berichtet werden wird, durchgeführt war, ließ sich aber die Genauigkeit der Messungen durch den Helligkeitsgewinn bei Verwendung breiterer Spalte, besonders in tieferen Temperaturen, wesentlich steigern, ohne daß eine neue Unsicherheit eingeführt wurde. Ferner ergab die Theorie, daß es bei weitem am vorteilhaftesten ist, Kollimator- und Okularspalt gleich breit zu machen. Bei den vorliegenden Messungen wurde deshalb in den meisten Fällen eine beiderseits gleiche Spaltbreite von 0,4 oder 0,5 mm gewählt, nachdem experimentell der Beweis erbracht war, daß Beobachtungen mit sehr engen und weiten Spalten bei Anbringung der berechneten Korrektion zu den gleichen Werten führten.

Der ursprüngliche Plan der Arbeit war der, daß die Helligkeit beim Platinschmelzpunkt sowohl mit der beim Gold- wie mit der beim Palladiumschmelzpunkte verglichen werden sollte. Indessen zeigte das Iridiumheizrohr nach Beendigung der vorbereitenden Messungen beim Platinschmelzpunkt bedenkliche Änderungen seines Widerstandes, die befürchten ließen, daß es keine große Lebensdauer mehr haben würde. Es wurden deshalb die Messungen wesentlich beschränkt auf das Verhältnis vom Platin- zum Goldschmelzpunkt. In der Tat brannte auch das Iridiumrohr durch, ehe die Messungen auf den Palladiumschmelzpunkt ausgedehnt werden konnten.

§ 4. Die verwendeten Metalle. Von den zu den Schmelzbeobachtungen verwendeten Metallen war das Gold teils dem Vorrat entnommen, der bei unseren früheren Messungen auf seine Reinheit genau untersucht war, teils von W. C. Heraeus neu bezogen und mit jenem verglichen. Die Drähte hatten eine Stärke von 0,5 mm. Vom Platin wurden zwei Sorten verwendet, die ebenfalls von Heraeus als reinst bezogen waren: ein Draht von 0,4 mm Stärke, der sich bei widerstandsthermometrischen Messungen als von hoher Reinheit erwiesen hatte; ein zweiter Draht von 0,6 mm Stärke, der später bevorzugt wurde, ergab mit jenem den gleichen Schmelzpunkt. Bedenklicher als der Einfluß ursprünglich in den Metallen vorhandener, erfahrungsmäßig nur sehr geringer Verunreinigungen, war die Möglichkeit einer nachträglichen Verunreinigung, namentlich des Platins durch den Iridiumdampf im Ofen. Um diesen Einfluß möglichst gering zu machen, wurde die Stärke der Schmelzdrähte von anfänglich 0,4 auf 0,6 mm erhöht, obwohl sich im Schmelzpunkt beider Stärken kein Unterschied ergeben hatte, also anzunehmen war, daß auch bei den

dünneren Drähten kein wesentlicher Einfluß durch das verdampfende Iridium vorhanden ist. Im übrigen dürfte der gegen das Heizrohr vollkommen abgeschlossene Hohlraum einen ziemlich wirksamen Schutz gegen das verdampfende Iridium bilden, denn während die Magnesiateile sich auf der dem Heizrohr zugekehrten Seite in kurzer Zeit mit zahlreichen stark funkelnden Kristallen bedecken, ist an den im Innern gelegenen Teilen selbst nach sehr langer Benutzung niemals eine Spur davon zu sehen.

§ 5. Die Messungen und ihre Ergebnisse. Der Gang der Messungen bei einer Beobachtungsreihe war im allgemeinen folgender: Zunächst wurde das Schmelzelement, dessen Schenkel nach Entfernung des Schmelzdrahtes unmittelbar verbunden waren, bis in unmittelbare Nähe der anvisierten Hinterwand eingeführt, und dann wurden bei vollständiger Temperaturkonstanz des Ofens in einem größeren Temperaturbereich die relativen Thermokräfte von Schmelz- und Halteelement gemessen. Durch wiederholtes Einsetzen des Elementes bei konstanter Temperatur und Rückkehr zur selben Temperatur nach stärkerer Über- und Unterschreitung wurde die Reproduzierbarkeit der so bestimmten „Tastdifferenzen" zwischen beiden Elementen sichergestellt. Dann wurde der Schmelzdraht zwischen die Schenkel des Schmelzelementes geschmolzen, dieses wieder an möglichst dieselbe Stelle wie zuvor in den Ofen eingesetzt und der Gang der Thermokraft beider Elemente bei Temperaturanstieg bis zum Durchschmelzen an zwei Kompensationsapparaten beobachtet. Aus der Differenz der Angaben beider Elemente wurde die Lage des Schmelzpunktes graphisch ermittelt und die Thermokraft des Halteelementes beim Schmelzpunkte aus der des Schmelzelementes unter Anbringung der „Tastdifferenz" berechnet. Sodann folgten die optischen Beobachtungen und danach wieder Schmelzpunkts- und Tastdifferenzbeobachtung. Zur Erläuterung dienen folgende Zahlenbeispiele: Im Iridiumofen befand sich das IrRu-Ir-Element *J*. Beim Goldschmelzpunkt diente als Schmelzelement das Pt-PtRh-Element XI. Auf Grund der Tastbeobachtungen ließ sich folgende Tabelle aufstellen:

XI μV	*J* μV	$Q = \mathrm{XI}/J$
8 000	2039	3,925
9 000	2271	3,962
10 000	2500	4,000
11 000	2724	4,037
12 000	2945	4,075

wobei die Berechnung dadurch sehr vereinfacht wurde, daß sich der Quotient Q nahezu $= 4$ ergab und sehr genau eine lineare Funktion der Thermokraft von XI war. Beim Goldschmelzpunkt ergab sich

	XI μV	J μV	J' μV
Vor der optischen Beobachtung . . .	10 343	2576	2577
Nach „ „ „ . . .	10 339	2572	2576,5
	10 339	2576	2576,5
			2577

Der Wert J' wurde aus XI auf Grund der Tastdifferenz errechnet und sein Mittel den Beobachtungen zugrunde gelegt. Die Konstanz der Thermokraft des Halteelementes J war bei dieser Versuchsreihe so groß, daß die Tabelle über fünf Monate hindurch beinahe innerhalb der Versuchsfehler gültig blieb, obwohl während dieser Zeit zahlreiche Messungen beim Platinschmelzpunkt erfolgten.

Beim Platinschmelzpunkt diente als Schmelzelement ein zweites IrRu-Ir-Element K, dessen Nebenlötstellen in einem kleinen Eisgefäß lagen. Die Tastbeobachtungen ergaben hier in der Nähe des Schmelzpunktes die konstante Differenz $J - K = -44\,\mu$V. Die Schmelzbeobachtung selbst ergab

K μV	J μV	J' μV
4162,4	4121,0	4118,4
4165,0	4122,8	4121,0
		4120

Der Wert J' wurde aus K unter Anbringung der Tastdifferenz berechnet und sein Mittel den Beobachtungen zugrunde gelegt.

Das Ergebnis der Messungen ist in der Tabelle 1 und 2 zusammengestellt. Zu ihrer Erläuterung diene folgendes: Die Tabellen enthalten die zusammengehörigen, auf die Spaltbreite Null reduzierten Winkelablesungen am Königschen Photometer beim Gold- und Platinschmelzpunkt, wobei die ersteren teils an zwei Lummer-Kurlbaumschen schwarzen Körpern „G“ und „H“, teils am Iridiumofen beobachtet sind. Die Übereinstimmung zwischen G und H war durch besondere Messungen sichergestellt worden.

Aus den Winkeln wurde berechnet: das Helligkeitsverhältnis V für die drei Farben; die Größe $\ln V . \lambda$, die eine Konstante sein soll und unabhängig ist von den für die Strahlungskonstante c und die Temperatur des Goldschmelzpunktes angenommenen Werten; und endlich

Tabelle 1.

Beobachtung		α_1 Schwarz. Körper G	α_1 Iridiumofen	α_2' Iridiumofen $^1/_{100}$ Sektor	V bezogen auf den schwarzen Körper G Rot	Gelb	Grün	$\ln V . \lambda$. 10^4	t_{Pt} °C	V bezogen auf den Iridiumofen Rot	Gelb	Grün	$\ln V . \lambda$. 10^4	t_{Pt} °C
Reihe 1	Rot	28,08	—	41,95	283,9			3,7072	1771					
	Gelb	19,98	—	39,98	(280,2)	531,9		3,6987	1769					
	Grün	15,19	—	38,99	(284,2)		888,5	3,7078	1771					
				Mittel:	282,8			3,7046	1770					
Reihe 2	Rot	27,84	—	41,18	274,4			3,6849	1765					
	Gelb	19,89	—	39,75	(278,6)	528,5		3,6949	1768					
	Grün	15,05	—	38,75	(284,7)		890,5	3,7090	1772					
				Mittel:	279,2			3,6962	1768					
Reihe 3	Rot	27,82	27,58	41,24	276,0			3,6888	1766	281,7			3,7021	1769
	Gelb	19,90	19,63	39,77	(278,7)	528,6		3,6950	1767	(286,2)	544,5		3,7124	1772
	Grün	15,04	14,96	38,77	(285,4)		893,1	3,7106	1772	(288,0)		903,1	3,7167	1774
				Mittel:	280,0			3,6981	1768	285,3			3,7104	1772

Tabelle 2.

Beobachtung		α_1 Schwarz. Körper H	α_1 Iridiumofen	α_2' Iridiumofen $^1/_{100}$ Sektor	V bezogen auf den schwarzen Körper H Rot	Gelb	Grün	$\ln V . \lambda$. 10^4	t_{Pt} °C	V bezogen auf den Iridiumofen Rot	Gelb	Grün	$\ln V . \lambda$. 10^4	t_{Pt} °C
Reihe 4	Rot	28,11	28,24	42,16	287,8			3,7162	1773	284,6			3,7089	1771
	Gelb	20,27	20,44	41,08	(292,2)	557,2		3,7261	1776	(287,5)	547,2		3,7154	1773
	Grün	15,76	15,87	40,25	(287,3)		900,4	3,7150	1773	(283,8)		887,3	3,7070	1771
				Mittel:	289,1			3,7191	1774	285,3			3,7104	1772
Reihe 5	Rot	28,11	28,30	42,19	288,4			3,7176	1774	283,9			3,7071	1771
	Gelb	20,30	20,53	41,12	(292,1)	556,9		3,7258	1776	(285,7)	543,4		3,7113	1772
	Grün	15,78	15,85	40,47	(290,5)		912,3	3,7222	1775	(288,3)		904,0	3,7172	1774
				Mittel:	290,3			3,7219	1775	286,0			3,7119	1772

die Temperatur des Platinschmelzpunktes unter der Annahme $c = 14300$ und $t_{Au} = 1063^0$ C.

Beobachtungsreihe 1 bis 3 (1920): Iridiumofen mit Einbau *A* (Fig. 2). IrRu-Ir-Thermoelement *J*, dessen Hauptlötstelle hinter der anvisierten, in der Mitte des strahlenden Hohlraums befindlichen Fläche lag, zeigte außerordentliche Konstanz. Die Beobachtungen der Reihe 1 und 2 sind aber beschränkt auf den Platinschmelzpunkt im Iridiumofen und den Goldschmelzpunkt im Lummerschen Strahler, weil keine vollkommene Übereinstimmung beider Strahler beim Goldschmelzpunkt zu erzielen war und der Lummersche Strahler in tiefen Temperaturen für zuverlässiger gehalten wurde. In Reihe 3 wird unter sonst gleichen Bedingungen auch der Goldschmelzpunkt im Iridiumofen hinzugenommen. Es zeigt sich, daß die Helligkeit beim Goldschmelzpunkt im Iridiumofen in allen drei Farben geringer ist als im Lummer-Kurlbaumschen Strahler. Dementsprechend ergibt sich für den Platinschmelzpunkt:

1768° C, wenn man beim Goldschmelzpunkt die Helligkeit im Lummer-Kurlbaumschen Strahler,

1772° C, wenn man die im Iridiumofen zugrunde legt.

Nach diesen Beobachtungen war es zweifelhaft, welchem der beiden Werte der Vorzug zu geben sei. Es wurde deshalb der Einbau im Iridiumofen von Grund aus erneuert, und zwar in der Weise, daß die Hauptlötstelle des IrRu-Ir-Elementes *J* in möglichst ähnlicher Weise wie im Lummer-Kurlbaumschen Körper in den strahlenden Hohlraum verlegt wurde. Das Ergebnis zeigt:

Beobachtungsreihe 4 und 5 (1922): Iridiumofen mit Einbau *B*. Element *J*, dessen Hauptlötstelle vor der anvisierten Rückwand des strahlenden Hohlraumes lag, zeigt eine ständige Abnahme seiner Thermokraft, was vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß es durch die Dämpfe der schmelzenden Metalle etwas verunreinigt wird. Diese Änderungen machten zeitraubende Vergleichungen nötig, konnten aber durch Mittelnahme der Einzelwerte vor und nach den optischen Beobachtungen hinreichend sicher eliminiert werden. Auch in dieser neuen Anordnung stimmt der Iridiumofen mit dem Lummer-Kurlbaumschen Strahler beim Goldschmelzpunkt nicht vollkommen überein; diesmal ist aber die Helligkeit im Iridiumofen durchweg etwas größer. Der Platinschmelzpunkt ergab sich zu

1774° bei Zugrundelegung der Helligkeit des Lummer-Kurlbaumschen Körpers,

1772° bei Zugrundelegung der des Iridiumofens beim Goldschmelzpunkt.

Nach Abschluß dieser Meßreihen brannte der Iridiumofen durch, so daß eine Fortsetzung der Beobachtungen nicht möglich war.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich der Platinschmelzpunkt mit bemerkenswerter Übereinstimmung in allen Reihen zu 1772° ergibt, wenn man die Beobachtungen im Iridiumofen für sich betrachtet. Dagegen schwanken die Werte von 1768 bis 1774°, wenn man die Beobachtungen im Lummer-Kurlbaumschen Körper beim Goldschmelzpunkt mit denen im Iridiumofen beim Platinschmelzpunkt kombiniert. Es scheint also, als ob der Hohlraum im Iridiumofen in den beiden Anordnungen *A* und *B* etwas verschieden strahlt, daß aber das Helligkeitsverhältnis vom Platin- zum Goldschmelzpunkt dadurch nicht wesentlich beeinflußt wird.

§ 6. Spätere ergänzende Messungen. Die zuvor mitgeteilten Messungen lagen schon eine längere Zeit abgeschlossen vor, als die Umarbeitung des durchgeschmolzenen Iridiumrohres eine Wiederholung und damit eine wichtige Kontrolle der Richtigkeit der Ergebnisse ermöglichte. Der neue Apparat war, wie an anderer Stelle ausführlich dargelegt werden wird, nach verschiedenen Richtungen hin verändert und teilweise wohl auch verbessert worden. Das Iridiumrohr konnte für den vorliegenden Zweck beträchtlich enger (25 statt 40 mm lichter Weite) geformt werden. Als Halteelement diente ein Ir-IrRh-Thermoelement, dessen Thermokraft leider wesentlich kleiner, nämlich etwa $^3/_4$ von der des früher benutzten IrRu-Ir-Elementes war, das sich aber nur verhältnismäßig langsam änderte. Unter den zahlreichen Einbauten für den strahlenden Hohlraum wurde einer ausgewählt, der als besonders zuverlässig erschien, im übrigen aber keine meßbaren Unterschiede gegen die andern erkennen ließ. Zu den Schmelzpunktsbeobachtungen wurde diesmal ein Thermoelement aus PtRh (10 Proz.) — PtRh (40 Proz.) benutzt, nachdem sich herausgestellt hatte, daß sich der Beginn des Schmelzens bei diesem Element in den Differenzkurven genau so scharf ausprägte wie beim Goldschmelzpunkt, so daß diese Unsicherheit der vorigen Meßreihe als völlig beseitigt gelten kann. Dagegen zeigte das Schmelzelement leider eine geringe Konstanz seiner Angaben, so daß die frühere Methode, die Thermokraft des Halteelementes beim Schmelzpunkt aus der des Schmelzelementes und der Tastdifferenz zu berechnen, ganz aufgegeben werden und statt dessen der beim Schmelzbeginn direkt beobachtete Wert des Halteelementes benutzt werden mußte. Umfangreiche Beobachtungen über das optische Verhalten des Ofens beim Palladium- und Platinschmelzpunkt lagen bereits vor, als die beiden Meßreihen 6 und 7 angestellt wurden, deren Ergebnis in Tabelle 3 wiedergegeben ist. Als Bezugshelligkeit diente diesmal die des Lummer-

Tabelle 3.

Beobachtung		α_1 Schwarzer Körper H	α_1 Iridiumofen	α'_2 Iridiumofen $^1/_{100}$ Sekt.	V bezogen auf den schwarzen Körper H			$\ln V.\lambda$	t_{Pt}
					Rot	Gelb	Grün	$.10^4$	°C
Reihe 6	Rot	28,30	—	42,31	285,8			3,7116	1772
	Gelb	20,52	—	41,07	(285,1)	542,1		3,7099	1772
	Grün	15,89	—	40,41	(285,8)		894,6	3,7115	1772
				Mittel:	285,6			3,7110	1772
Reihe 7	Rot	28,30	—	42,10	281,6			3,7019	1769
	Gelb	20,52	—	40,83	(280,8)	533,0		3,7000	1769
	Grün	15,89	—	40,05	(279,8)		872,0	3,6076	1768
				Mittel:	280,7			3,6998	1769

Kurlbaumschen schwarzen Körpers „H" beim Goldschmelzpunkt, da an dem neuen Iridiumstrahler in diesem Temperaturgebiet keine Erfahrungen vorlagen. Das Ergebnis ist, daß in der Reihe 6, übereinstimmend in den drei Farben, der Platinschmelzpunkt sich zu 1772° und in Reihe 7 ebenso übereinstimmend zu 1769° ergibt. Beide Reihen sind als gleich zuverlässig zu bezeichnen. Man wird also — im Einklang mit den übrigen inzwischen stark gehäuften Beobachtungen — schließen müssen, daß der Platinschmelzpunkt durch die spektrale Helligkeit reproduzierbar auf $\pm 2°$ ist. Der Mittelwert der beiden neuen Reihen stimmt mit den früheren befriedigend überein. Daß jener etwas höher liegt, kann im übrigen seinen Grund darin haben, daß damals der Schmelzbeginn beim Platinschmelzpunkt nur unsicher bestimmbar war, so daß vielleicht etwas zu hohe Werte eingestellt worden sind.

Als wahrscheinlichster Wert für den Platinschmelzpunkt erscheint hiernach:

$$t_{Pt} = 1771 \pm 2° \mathrm{C},$$

mit den zugehörigen Werten für

$$\ln V.\lambda.10^4 = 3{,}707$$

und die relative Helligkeit der schwarzen Strahlung beim Platin- und Goldschmelzpunkt im Rot ($\lambda = 0{,}656\,\mu$):

$$V = 284.$$

§ 7. Vergleich der Ergebnisse mit den Messungen anderer Beobachter. An optischen Messungen der Helligkeit des schwarzen Körpers beim Gold-, Palladium- und Platinschmelzpunkt, die eine Berechnung der Temperatur zulassen, liegen folgende vor:

Nernst und Wartenberg (1906) [1]) maßen im Iridium- und Platiniridiumofen mit dem Wannerschen Pyrometer im Gelb ($\lambda = 0{,}5896\,\mu$)

[1]) W. Nernst und H. v. Wartenberg, Verh. d. D. Phys. Ges. 8, 48—58, 1906.

die Helligkeit einer geschwärzten Magnesiascheibe während des Temperaturanstieges, bis der auf der Rückseite der Scheibe liegende Schmelzdraht durchgeschmolzen war. Bei Platin wurden Drähte von 0,08 bis 0,18 mm Stärke zwischen zwei Iridiumdrähten benutzt. Der strahlende Hohlraum war allein aus dem Heizrohr von 20 mm lichter Weite und dem Magnesiascheibchen ohne jedes Diaphragma gebildet.

Waidner und Burgess [1907][1]) machten völlig analoge Messung am Iridiumofen, nur daß sie ein Holborn-Kurlbaumsches Pyrometer mit Rot-, Grün- und Blaufilter ($\lambda = 0{,}668$, $0{,}547$ und $0{,}462\,\mu$) benutzten.

Holborn und Valentiner [1907][2]) benutzten einen schwarzen Körper aus reiner Magnesia in einem Iridiumrohr von 25 mm lichter Weite. Der Schmelzdraht befand sich auf der vorderen Seite der anvisierten Rückwand zwischen zwei Drähten aus Platinrhodium (10 Proz. Rh); seine Dicke betrug 0,6 mm. Beobachtet wurde mit dem Spektralphotometer von Lummer und Brodhun in drei Farben ($\lambda = 0{,}656$; $0{,}590$ und $0{,}546\,\mu$) beim Temperaturanstieg bis zum Durchschmelzen des Drahtes.

Die unmittelbar gefundenen Werte sind mit denen von Hoffmann und Meissner in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Nernst und Wartenberg 1906 $c = 14600$	Waidner und Burgess 1907 $c = 14500$	Holborn und Valentiner 1907 $c = 14200$	Hoffmann und Meissner $c = 14300$
Au . . .	1064	1064	1064	1063° C
Pd . . .	1541	1546	1582	1557
Pt . . .	1745	1753	1789	1771

In der Skale der Reichsanstalt, d. h. unter Zugrundelegung der Werte $c = 14300$ und $t_{Au} = 1063$ ergibt sich:

	Nernst und Wartenberg 1906	Waidner und Burgess 1907	Holborn und Valentiner 1907	Hoffmann und Meissner
Au . . .	1063	1063	1063	1063° C
Pd . . .	1553	1553	1576	1557
Pt . . .	1764	1766	1779	1771

Hiernach liegen unsere Werte zwischen denen von Nernst und Wartenberg, und Waidner und Burgess einerseits und Holborn und Valentiner andererseits, etwas näher den beiden ersteren.

[1]) C. W. Waidner und G. K. Burgess, Bull. Bur. of Stand. **3**, 163—208, 1907.
[2]) L. Holborn und S. Valentiner, Ann. d. Phys. (4) **22**, 1—48, 1907.

Untersuchungen am Kohlelichtbogen; Dampfdruckbestimmungen des Kohlenstoffs.

Von **H. Kohn** und **M. Guckel** in Breslau.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1924.)

§§ 1 und 2 Problemstellung und Versuchsanordnung für Flächenhelligkeitsmessungen am Krater. Teil I. Zur Feststellung des Temperaturgleichgewichts an den Kratern und seiner Deutung als Verdampfungsgleichgewicht des Kohlenstoffs werden Messungen der Flächenhelligkeit des positiven Kraters (Reinkohle) angestellt: 1. in Abhängigkeit von Stromstärke, Bogenlänge, Kohlensorte (§ 3); 2. in Abhängigkeit vom umgebenden Gas (Luft, CO_2, N_2, Ar); hierbei werden gleichzeitig zur Ermittlung der Ionisationsverhältnisse die Charakteristiken des Bogens aufgenommen (§ 4); ferner Messungen am negativen Krater (§ 5). Teil II. Zur Festlegung der Dampfdruckkurve des Kohlenstoffs werden zusammenhängende Temperaturbestimmungen des positiven Kraters in Über- und Unterdruck in den genannten Gasen ausgeführt (§ 6). Aus der gewonnenen Dampfdruckkurve wird die Sublimations-(Verdampfungs-)Wärme des Kohlenstoffs berechnet und mit anderweitig gewonnenen Werten verglichen (§ 7). Für abweichende Ergebnisse im Unterdruck werden einige Deutungsmöglichkeiten diskutiert (§ 8).

§ 1. Problemstellung. Das von Fajans[1]) angewandte Verfahren zur Bestimmung der Sublimationswärme und der Dampfdruckkurve des Kohlenstoffs gründet sich auf die Auffassung, daß die sich oberhalb einer bestimmten Belastung einstellende konstante Höchsttemperatur des positiven Kraters des Kohlelichtbogens die Siede- bzw. Sublimationstemperatur des reinen Kohlenstoffs bei dem Druck, unter dem der Bogen brennt, darstellt. Die Auffassung der Höchsttemperatur des Kraters als „Verdampfungstemperatur" des Kohlenstoffs wurde zuerst von Violle[2]), dann im besonderen von O. Lummer[3]) ausgesprochen, auf Grund seiner ausgedehnten Flächenhelligkeitsmessungen an den Kratern des Kohlelichtbogens, bei denen sich auch die konsequente Folgerung, daß die obengenannte Gleichgewichtstemperatur des Kraters mit wachsendem Druck zunehmen, mit Druckerniedrigung abnehmen müsse, experimentell bestätigt fand. Fajans stellte fest, daß die diese Abhängigkeit darstellenden Druck-Temperaturkurven sich im Unterdruck der Clausius-Clapeyronschen Gleichung gut anpaßten, also als Dampf-

1) K. Fajans, ZS. f. Phys. **1**, 101, 1920; Ber. d. D. chem. Ges. **53**, 643, 1920; **55**, 2826, 1922.

2) J. Violle, C. R. **115**, 1273, 1892.

3) O. Lummer, Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur. Braunschweig 1914.

druckkurven aufzufassen waren, und berechnete aus ihnen die Sublimationswärme des Kohlenstoffs. Auf Grund neueren und erweiterten Materials, im besonderen von Flächenhelligkeitsmessungen an Reinkohle im Überdruck, konnten wir[1]) damals eine Neuberechnung ausführen. Es ergab sich bei gesonderter Darstellung unserer Messungen an Reinkohle im Über- und Unterdruck der Wert $\lambda_T = 152$, bzw. 189 kcal für die Sublimationswärme des Kohlenstoffs bei der Temperatur des Kraters (4200° abs.). Das Beobachtungsmaterial ließ jedoch nicht mit Sicherheit erkennen, ob man zu einer zusammenhängenden Darstellung der Versuche im ganzen Druckintervall, die zu dem Wert 163 kcal führte, berechtigt war, oder ob systematische Unterschiede vorlägen. Diese Unsicherheit ließ neue Untersuchungen erwünscht erscheinen, bei denen wir uns jedoch zunächst eine systematische Prüfung der obengenannten Grundlagen der „Lichtbogenmethode" [2]) zur Aufgabe stellten.

Gegen die Grundlagen der „Lichtbogenmethode" lassen sich nämlich einige, inzwischen von verschiedenen Seiten ausgesprochene, Bedenken vorbringen. Es fragte sich erstens, ob man das Eintreten einer von der Belastung unabhängigen Gleichgewichtstemperatur des Kraters als ein abgeschlossenes Ergebnis erachten dürfte, da inzwischen angestellte Versuche verschiedener Autoren auch zu abweichenden Resultaten führten[3]). Tritt aber ein solches Gleichgewicht ein, so blieb die Frage nach seiner Bedeutung zu beantworten[4]), da die Temperatur bzw. Helligkeitsmessungen seinerzeit nur in Luft oder in anderen mit der Kohle chemisch reagierenden Gasen und unter (bis auf die Stromstärke) konstanten elektrischen Verhältnissen im Bogen ausgeführt wurden. Es besteht die Möglichkeit, daß die (evtl. nur angenäherte) Konstanz der Kratertemperatur einen durch die elektrischen Verhältnisse im Bogen und den Wärmeumsatz im Bogen und an den Elektroden bedingten

---

[1]) H. Kohn, ZS. f. Phys. **3**, 143, 1920.

[2]) Diese Bezeichnung soll zum Unterschied von anderen inzwischen entwickelten Methoden (vgl. A. Thiel und F. Ritter, ZS. f. anorg. Chem. **132**, 125—152, 1923) auch weiterhin angewendet werden.

[3]) Von neueren Untersuchungen seien genannt: E. Podszus, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 284—293, 1919; ZS. f. Phys. **19**, 20—30, 1923; W. Mathiesen, Untersuchungen über den elektrischen Lichtbogen. Leipzig 1921. F. Patzelt, ZS. f. techn. Phys. **4**, 66—72, 1923. Ferner die Berichte von G. Gehlhoff, Über Bogenlampen mit erhöhter Flächenhelligkeit, ZS. f. techn. Phys. 1920 und 1923.

[4]) Zu dieser Frage wurde von verschiedensten Seiten her Stellung genommen; vgl. im besonderen A. Thiel, Ber. d. D. Chem. Ges. **55**, 2844, 1922, sowie die oben zitierte neue Arbeit von A. Thiel und F. Ritter, ferner I. A. M. van Liempt, ZS. f. anorg. Chem. **115**, 218, 1921; Wertenstein und Jedrzjewski, C. R. **177**, 316, 1923 und die unter Anm. 3) zit. Abh.

stationären Zustand („elektrisches Gleichgewicht“), also keine rein thermische Erscheinung darstellt. Ließe sich aber der Nachweis gegen ein solches „elektrisches Gleichgewicht“ erbringen, so bliebe schließlich noch das Bedenken[1]), daß sich infolge chemischer Reaktionen mit dem umgebenden Gas gar kein gesättigter Kohlenstoffdampf über dem Krater ausbilden könnte, so daß nicht der Druck, sondern die chemische Bindung für das Eintreten einer Höchsttemperatur maßgebend ist, es sich also nicht um ein thermodynamisches Gleichgewicht, sondern um einen „thermisch-chemischen“ Vorgang handelt.

Zur Beantwortung der Frage nach dem Eintreten des Temperaturgleichgewichts überhaupt und seiner Bedeutung waren also neue Messungen der Flächenhelligkeit des positiven Kraters unter möglichst konstanten und reproduzierbaren äußeren Bedingungen, jedoch unter künstlich variierten elektrischen Verhältnissen und in verschiedenen Gasen, besonders in chemisch indifferentem Gase, auszuführen[2]). Zu einer eindeutigen Festlegung der Dampfdruckkurve und eventueller Neuberechnung der Sublimationswärme des Kohlenstoffs waren zusammenhängende Messungen der Flächenhelligkeit im Unter- und Überdruck in möglichst kleinen Druckstufen anzustellen.

§ 2. Versuchsanordnung für die Flächenhelligkeitsmessungen. Die Versuchsanordnung für die zur Ermittlung des Temperaturverlaufs angestellten Flächenhelligkeitsmessungen des Kraters im unzerlegten Licht war im wesentlichen die gleiche wie bei den Lummerschen Untersuchungen.

Im allgemeinen wurde mit einer automatisch regulierenden Bogenlampe mit wagerechter positiver und schräg (unter spitzem Winkel) nach unten stehender negativer Kohle gearbeitet; ein Umschalter erlaubte, die Rolle der Elektroden zu vertauschen, was häufig erforderlich war, wenn die negative Kohle zu langsam abbrannte. Mit Hilfe eines in die Reguliervorrichtung der Lampe eingeschalteten Widerstandes war die Bogenlänge einerseits konstant zu halten, andererseits in ziemlich weiten Grenzen zu variieren. Die Netzspannung betrug im allgemeinen 220 Volt.

Für die Messungen unter verschiedenen Drucken und in verschiedenen Gasen wurde die Lampe in einen eisernen Kessel (30 Liter Inhalt)

---

[1]) A. Thiel, l. c., 1923.

[2]) Auf die Notwendigkeit und Inangriffnahme dieser Versuche wurde in der ersten Mitteilung (H. Kohn, l. c., S. 152) hingewiesen. Die Resultate dieser Messungen wurden in Kürze bereits, H. Kohn und M. Guckel, „Naturwissenschaften“ **12**, 139, 1924 mitgeteilt; vgl. ferner die Dissertation von Margarete Guckel, Breslau 1924.

eingebaut und durch ein Fenster (Planglas von 1 cm Stärke) hindurch — in geeignetem Abstand, um ein Beschlagen des Fensters zu vermeiden — mittels eines Goerz-Objektivs in etwa 25facher linearer Vergrößerung auf einen Gipsschirm abgebildet. Das Abbild wurde mittels des Lummerschen Interferenzphotometers gegen eine von einer Halbwattlampe gleichmäßig erhellte Mattscheibe photometriert, wofür das Licht der Halbwattlampe mit einem schwach blau gefärbten Glas weißlicher getönt wurde. Unbedingte Farbengleichheit war jedoch nicht erforderlich, da ohne Fernrohr beobachtet und das Verschwinden des scharfen achromatischen Streifens als Einstellkriterium verwendet wurde. Diese Art des Photometrierens ist äußerst empfindlich. Da der Streifen in der Längsrichtung über den ganzen Krater wegreicht, kann man mit einem Blick Helligkeitsunterschiede, bzw. die hellste Stelle feststellen. Eine kleine Drehung des Interferenzwürfels um seine vertikale Achse gestattet ein schnelles Durchqueren des Kraters in horizontaler Richtung. Mit dem freien Auge kann man gleichzeitig alle Vorgänge in dem sehr scharfen Kraterbild, Risse, Flecke, Unebenheiten, sowie das von Lummer beobachtete Schmelzphänomen verfolgen. Der mittlere Fehler der Helligkeitsmessungen betrug $\pm$ 1 Proz., der maximale $\pm$ 2 Proz. Bei manchen Messungen wurde noch höhere Genauigkeit erzielt. Es besteht kein Zweifel, daß zur Bestimmung von Flächenhelligkeiten so leicht veränderlicher leuchtender Flächen, wie es der Krater häufig ist, das Interferenzphotometer das relativ sicherste Arbeiten gestattet. Andere photometrische Methoden als die Bestimmung der Flächenhelligkeit kommen im vorliegenden Falle nicht in Betracht.

Teil I.

§ 3. Flächenhelligkeitsmessungen am positiven Krater bei variierter Stromstärke und Kohlensorte. Den Aussagen über das Eintreten einer Höchsttemperatur am positiven Krater oberhalb einer gewissen Belastung legen wir lediglich Flächenhelligkeitsmessungen an reiner Homogenkohle zugrunde. Es wurden Kohlen von den Rütgerswerken (Abteilung Plania) verwendet, und zwar die gleiche Sorte, mit denen die Lummerschen Untersuchungen angestellt sind, z. T. noch Kohlen von derselben Sendung. Der Aschegehalt beträgt nach Lummer 0,07 Proz., nach Selbstreinigung im Bogen 0,01 Proz. Untersuchungen an anderen Kohlenarten dienen hier nur zur Feststellung eines eventuellen Einflusses der Kohlenart auf das Eintreten der Temperaturkonstanz überhaupt und den Wert der Maximaltemperatur.

Die Messungen an Reinkohle wurden zunächst in Luft unter Atmosphärendruck bei bestimmter Bogenlänge [9 mm][1]) und bestimmter Kohlenstärke (+ 6; — 4,5 mm) ausgeführt. Diese Versuche wurden zur Vermeidung von Regulierungsstörungen bei Anwendung sehr hoher Belastungen außerhalb des Kessels und mit einer Handlampe vorgenommen, oberhalb von 20 Amp. mußte eine magnetische Beruhigung angewendet werden, die indessen die Helligkeit nicht beeinflußte.

Tabelle 1.

Stromstärke	Flächenhelligkeit des positiven Kraters				
	Homogenkohle	Dochtkohle		Graphitkohle	Gekühlte Homogenkohle
		Rand	Docht		
5	98,2		69,4		
6	99,1	99,9			
7	99,8		71,2		
8	100,1	100,1			
10	100,0	100,0	73,1	100,0	69,0
12	100,0				
15	100,0	100,0		100,0	
17	99,7				
19			105,1		
20	100,1	99,9	106,7	99,8	70,5
22	99,8				
24	99,9		106,6		
25				100,0	84,7
26	100,2	100,1	107,8		
28				100,0	
30	100,3		107,2		100,0
34	100,5				
35	100,0		107,7	100,0	99,8
38			109,1		
40	100,3		109,2	100,0	100,1
45	99,6		109,4	100,0	
50	100,0		110,0	100,0	100,0
54	100,0				99,9
60	100,0		109,8	100,2	

Das Ergebnis der Messungen ist in Tab. 1 und Fig. 1 (oberer Teil ○○) wiedergegeben. In dem Intervall zwischen etwa 8 und 60 Amp., entsprechend einer spezifischen Belastung $\left(\frac{\text{Stromstärke}}{\text{Kohlenquerschnitt}}\right)$ von 0,3 bis 2,1 Amp./mm², liegt unbedingte Helligkeitskonstanz vor. Die Helligkeit bei 10 Amp. ist willkürlich = 100 gesetzt worden und wird für alle späteren Untersuchungen als Bezugswert verwendet;

[1]) Betreffs der Konstanthaltung und Bestimmung der Bogenlänge vgl. § 4.

die optische Justierung der Apparatur gestattete die Festlegung eines solchen Fixpunktes. Helligkeit 100 heißt also in jedem Fall absolute Übereinstimmung mit der maximalen Helligkeit bzw. Höchsttemperatur des positiven Kraters der Homogenkohle bei Atmosphärendruck in Luft.

Fig. 1.

Die angeschriebene spezifische Belastung bezieht sich auf den positiven Krater.

Im einzelnen sei folgendes zu den Messungen bemerkt: Das ganze hier wiedergegebene Anstiegsgebiet bewegt sich nur zwischen etwa 5 und 8 Amp. Eine Wiedergabe der Werte bei niedrigeren Strömen hat im Rahmen unserer Betrachtungen keinen Zweck, da 5 Amp. bei der verwendeten Kohlenstärke die kleinste Stromstärke ist, bei der (bei Atmosphärendruck) im allgemeinen, allerdings aber nicht immer, das von Lummer beobachtete Schmelzphänomen (Fische und Waben) verschwindet, und eine gleichmäßig leuchtende Kraterfläche — dieser Zustand werde zunächst als „normalverdampfend“ bezeichnet — auftritt. Hat man keine so stark vergrößerte, scharfe Abbildung des Kraters wie bei den vorliegenden Untersuchungen, so mißt man in dem Stromstärkenbereich des Schmelzphänomens im Anschluß an das Anstiegsgebiet bei sehr kleinen Strömen, bei denen das Schmelzphänomen noch gar nicht auftritt, ein weiteres kontinuierliches Ansteigen, das im allgemeinen etwas über die hier wiedergegebene maximale Helligkeit des festen Kraters hinausgeht. Die Helligkeit sinkt dann beim Verschwinden des Schmelzphänomens entweder, bei etwa 8 Amp., unmittelbar auf den am

„normalverdampfenden“ Krater als konstanten maximalen Wert ermittelten Betrag herab, oder, bei etwas kleineren Strömen, auch noch etwas tiefer, so daß zunächst noch, wie hier dargestellt, ein kleines Ansteigen bei dem nunmehr „normalverdampfenden“ Krater zu beobachten ist. Abgesehen von einer eventuellen Bedeutung dieser Erscheinung für das Schmelzphänomen — bei Unterdrucken ist sie, wie das Schmelzphänomen selbst, noch wesentlich ausgeprägter —, scheint sie uns für den Vergleich unserer Resultate mit denen anderer Forscher, bei denen weite Anstiegsgebiete mitgeteilt werden, von Wichtigkeit.

Bezüglich der gleichmäßigen Helligkeit der „normalverdampfenden“ Kraterfläche sei noch bemerkt, daß selbstredend häufig, besonders bei hoher Belastung, dunkle Flecke in ihr auftreten, die wohl auf mechanische Inhomogenitäten im Material und damit verbundene Änderungen im Absorptionsvermögen beruhen dürften. Bei der beschriebenen photometrischen Anordnung war es aber immer möglich, solche Stellen zu eliminieren, auch zeigte eine bestimmte, längere Zeit hindurch beobachtete Kraterstelle vor und nach dem Auftreten derartiger Flecke unbedingt gleiche Helligkeit.

Durch Variation der Kohlenstärke zwischen (+ 9; — 7 mm) und (+ 4,5; — 3 mm), bei konstanter Bogenlänge, wurde festgestellt, daß die Stromstärke, bei der Konstanz der Helligkeit eintritt, zwar wie zu erwarten von der Kohlenstärke abhängt, die entsprechende spezifische Belastung [„Normalbelastung“][1]) jedoch annähernd gleich ist; sie beträgt 0,3 ± 0,02 Amp./mm². Dagegen zeigte es sich, daß die Bogenlänge, die im Anstiegsgebiet die Helligkeit stark beeinflußt, auch auf die „Normalbelastung“ von gewissem, wenn auch geringem Einfluß ist.

Nach dem Dargelegten scheint es also zweckmäßig, für die Beurteilung der Ausdehnung des Belastungsbereiches und zum Vergleich mit den Untersuchungen anderer Beobachter, anstatt der Stromstärke die spezifische Belastung bei den Beobachtungen über die Helligkeitskonstanz anzugeben. Bei den meist von uns verwendeten Kohlen (+ 6; — 4,5 mm) hat die höchste spezifische Belastung fast den siebenfachen Wert der „normalen“ erreicht. Diese Belastung scheint, soweit es sich um Messungen bei Atmosphärendruck mit reiner (unverkupferter) Homogenkohle handelt, auch bei den in der Einleitung zitierten Messungen anderer

[1]) Diese Bezeichnung soll im folgenden beibehalten werden. Diese „Normalbelastung“ ist nicht identisch mit der normalen Belastung, die die Technik mit Rücksicht auf den Abbrand usw. für jede Kohlenstärke vorschreibt.

Forscher, trotz Anwendung wesentlich größerer Ströme, nicht überschritten worden zu sein.

Das Resultat der besprochenen Messungen ist somit: Die Flächenhelligkeit, bzw. Temperatur des positiven Kraters der Reinkohle ist, unabhängig von der Kohlenstärke, oberhalb der „Normalbelastung“ konstant.

Dieses Resultat ist unmittelbar auf homogene Graphitkohlen (Marke Stella der Planiawerke) zu erweitern, bei denen, wie aus Spalte 5 der Tabelle 1, bzw. Fig. 1, hervorgeht, bei gleicher Belastung wie bei den gewöhnlichen Homogenkohlen Helligkeitskonstanz mit gleichem Absolutwert[1]) eintritt. Die Meßgenauigkeit ist hier besonders groß, da diese Kohlen beinahe immer gleichmäßige Helligkeit über den ganzen Krater hin zeigen; Flecke und Risse treten sehr selten auf.

Um von unseren Resultaten aus zu den Ergebnissen anderer Forscher Stellung nehmen zu können, wurden noch Messungen an reiner Rußkohle mit Docht (Planiawerke) und an reiner Homogenkohle, über die ein dünnes Kupferrohr geschoben war, ausgeführt.

Das Ergebnis der Messungen an Dochtkohlen, das in Tabelle 1 (Spalte 3, 4) und in Fig. 1 wiedergegeben ist, entspricht qualitativ den von Patzelt (l. c., 1923) gemachten Angaben; für uns ist es auch in quantitativer Hinsicht wichtig. Der Kraterrand erreicht bei etwa der gleichen, vielleicht etwas geringeren, spezifischen Belastung wie Homogenkohle maximale Helligkeit mit gleichem Absolutwert und behält sie, solange man überhaupt noch sicher photometrieren kann — er wird nämlich bei zunehmender Belastung immer schmäler —, konstant bei. Die gestrichelte Kurve entspricht der Kratermitte, der eigentlichen Dochtmasse, die gewisse Beimengungen (Wasserglas) enthält, die die Flächenhelligkeit beeinflussen können. Dies zeigt sich in dem anfänglich sehr allmählichen Helligkeitsanstieg; bei etwa 18 Amp. springt die hellste Stelle auf die Kratermitte über; ihr Wert steigt dann allmählich

[1]) Daß der absolute Wert der Helligkeit der gleiche wie bei gewöhnlicher Kohle ist, was bei gleicher Temperatur gleiches Reflexionsvermögen bedeutet, braucht nicht zu verwundern, da sich ja auch die gewöhnliche Kohle im Bogen in Graphit umwandelt (vgl. S. 352). Berechnet man nämlich aus den gemessenen schwarzen Kratertemperaturen, die für verschiedene Wellenlängen trotz des gleichen Reflexionsvermögens beim „grauen“ Strahler verschieden sein müssen, die wahre Temperatur, so ergibt sich für alle Wellenlängen annähernd der gleiche Wert bei Benutzung des Absorptionsvermögens 0,55 der präparierten Kohle (O. Lummer und H. Kohn, Jahresber. d. Schles. Ges. f. vaterl. Kultur, 1915), das dem des Graphits naheliegt.

über die Maximalhelligkeit der Homogenkohle hinaus an bis zu etwa 40 Amp., vielleicht auch darüber. Dieser Helligkeitsanstieg über den Höchstbetrag der Homogenkohle hinaus ist jedenfalls durch Hohlraumstrahlung zu erklären. Es konnte nämlich festgestellt werden, daß, während die Homogenkohle im allgemeinen zumal bei Atmosphärendruck sehr eben abbrennt, sich bei der Dochtkohle im Moment des Umspringens der hellsten Stelle auf die Mitte eine Auskraterung bemerkbar macht. Für die Dochtmasse läßt sich also mit Sicherheit weder das Eintreten konstanter maximaler Helligkeit überhaupt, noch, bei angenäherter Konstanz, der Absolutwert der Helligkeit, der ja durch den Grad der Auskraterung bedingt sein wird, festlegen.

Das Überschieben eines dünnen Kupferrohres über die reine Homogenkohle, derart, daß ein etwa 3 cm langes Kohlenstück vorn herausragte, aber guter Kontakt mit dem Kohlestab bestand, wurde vorgenommen, um den Einfluß der Verkupferung der Kohlen, die häufig angewandt wird, auf die „Normalbelastung“ qualitativ festzustellen. Aus Spalte 6 der Tabelle 1 und Fig. 1 geht hervor, daß das Helligkeitsanstiegsgebiet dieser gekühlten Kohlen bis zu wesentlich höherer spezifischer Belastung ausgedehnt ist, daß sich aber schließlich wiederum, bei etwa 1 Amp./mm^2, eine konstante Höchsttemperatur, deren Absolutwert mit dem der gewöhnlichen Kohle übereinstimmt, ausbildet. Das gute elektrische Leitvermögen und die hohe Wärmeleitfähigkeit des Kupfers dürften den beobachteten Einfluß auf die Erhöhung der „Normalbelastung“ ausüben. Qualitativ, wenn auch nicht quantitativ, dürfte die Wirkung der Verkupferung die gleiche sein.

Zu unserem oben angeführten Resultat, daß sich bei reiner Homogenkohle eine konstante Temperatur des positiven Kraters ausbildet, und zwar oberhalb einer gewissen angebbaren „Normalbelastung“, scheinen uns, unter Berücksichtigung der an Dochtkohlen und gekühlten Kohlen mitgeteilten Beobachtungen, die diesbezüglichen Ergebnisse anderer Forscher, die den Lummerschen Beobachtungen meist entgegengestellt werden, nicht direkt im Widerspruch zu stehen. Bei Patzelt wird, soweit sich seine Aussagen auf reine Homogenkohle beziehen, aus dem Helligkeitsanstieg des negativen Kraters und dem Umstand, daß der negative Krater immer hinter dem positiven zurückbleibt, auch auf einen Helligkeitsanstieg des positiven Kraters geschlossen; daß diese Extrapolation aber begrenzt ist, geht aus unseren Resultaten am negativen Krater hervor (s. § 5). Die zahlreichen photometrischen Beobachtungen Mathiesens beziehen sich, soweit es sich um Reinkohle handelt, auf

reine Dochtkohle; abgesehen davon, daß bei ihm im allgemeinen die spezifische Belastung noch unter der von uns angegebenen „Normalbelastung“ liegt, weist Mathiesen selbst (l. c., S. 177) darauf hin, daß man infolge einer Überlagerung der selektiven Emission von Salzdämpfen der Dochtmasse vielleicht nur eine scheinbare Flächenhelle des Kraters mißt. Auch der Umstand der Auskraterung ist nach obigem noch zu berücksichtigen. Die Mathiesenschen Aussagen über reine Homogenkohle gründen sich nur auf die Messungen von Podszus. Was nun diese anbelangt, so scheint es allerdinge auf den ersten Blick, als ob auch noch bei sehr starken spezifischen Belastungen ein merkliches Ansteigen der Flächenhelle des positiven Kraters homogener Reinkohle vorläge. Podszus gibt aber an, bei dünneren Kohleelektroden (dies wird sich wohl auf die Durchmesser 9, 11, 12 mm beziehen) mit Verkupferung gearbeitet zu haben. Hier wird also die nach dem oben Gesagten durch Ableitung erhöhte „Normalbelastung“ vielleicht noch gar nicht erreicht. Bei den 25 mm-Kohlen, die jedenfalls wohl nicht verkupfert waren, sieht man beim Eintragen der Tabellenwerte in eine Kurve, daß in der Nähe der von uns angegebenen „Normalbelastung“ bei der Messung Tabelle IA (l. c. 1919, S. 287) z. B. bei 155 Amp. entsprechend 0,315 Amp./mm^2 merklich Helligkeitskonstanz erreicht ist. Im übrigen geht auch aus unseren bisherigen Ergebnissen noch nicht hervor, ob bei Verwendung so starker Elektroden und anderen Kohlematerials der Absolutwert der „Normalbelastung“ sich nicht etwas ändert. Die abnorm hohen, sprunghaft erreichten Temperaturen, die bei den Versuchen B durch Anwendung besonderer, die Ausbreitung der Entladung auf den Mantel verhindernder Mittel erzeugt wurden, möchten wir für eine Überhitzungserscheinung halten; daß mit solchen eventuell auch ungewollten Erscheinungen am Krater zu rechnen sein wird, geht auch aus unseren Betrachtungen in § 8 hervor; für technische Zwecke ist es natürlich äußerst wertvoll, daß hier ein Weg gefunden ist, sie willkürlich zu erzeugen.

§ 4. Flächenhelligkeitsmessungen am positiven Krater in verschiedenen Gasen; Charakteristiken. Zur Beantwortung der Frage nach der Bedeutung des am positiven Krater bei bestimmter Belastung eintretenden Temperaturgleichgewichts wurden Messungen in Frischluft, stagnierender Luft, CO_2, N_2 und im besonderen in Argon, als indifferentem Gas, ausgeführt. Es zeigte sich, daß der Spannungsverlauf im Bogen, im besonderen der nach der Lichtbogentheorie für die Wärmeerzeugung am positiven Krater wesentlich maßgebende Anodenfall sehr stark von der Natur des Gases, in dem der Bogen übergeht, abhängt,

so daß es also nicht erforderlich war, zur Änderung der elektrischen Verhältnisse verschiedene Kohlearten (Salzkohlen) zu verwenden. Die Flächenhelligkeitsmessungen in den genannten Gasen, verbunden mit Messungen des Spannungsverlaufs, erlaubten vielmehr eine gleichzeitige Stellungnahme zu den beiden in der Einleitung angeführten Auffassungsmöglichkeiten des Temperaturgleichgewichts — „elektrisches“ bzw. „thermisch-chemisches“ —, die gegen die Annahme eines rein thermodynamischen Gleichgewichts sprechen könnten.

Messungen in stagnierender Luft, die nach dem Brennen des Bogens neben Stickoxyd, Stickstoff, Sumpfgas, Kohlensäure und Spuren von Sauerstoff im besonderen auch Wasserdampf[1]) enthält, wurden vergleichsweise zu den im Kessel in zirkulierender Luft angestellten Messungen ausgeführt, weil bei den Messungen im Überdruck, die mit Rücksicht auf die Regulierlampe möglichst schnelles Arbeiten erforderten, mit in verschiedenem Grade verbrauchter Luft zu rechnen war. Es ergaben sich keine Unterschiede in der maximalen Flächenhelligkeit des positiven Kraters.

Für die Messungen in verschiedenen Gasen wurde der Kessel mit einer rotierenden Kapselpumpe nach Gaede evakuiert und vor der Füllung mit dem betreffenden Gase mehrfach gespült. Die Untersuchungen in Kohlensäure, bei denen keine so wesentliche Änderung in den chemischen und elektrischen Bedingungen gegenüber Luft vorliegt, haben wir hauptsächlich im Hinblick auf eine möglichst exakte Festlegung der im folgenden interessierenden Meßreihen angestellt, da der Bogen, wie frühere Erfahrungen lehren, in Kohlensäure besonders ruhig brennt. Diese Erfahrungen bestätigten sich wiederum sowohl bei den Helligkeits- wie bei den Spannungsmessungen. Der Kohlensäuregehalt des aus käuflichen Flaschen entnommenen Gases betrug 97 bis 98 Proz.; nach der Messung vorgenommene Analysen stellten nur unwesentliche Verunreinigungen fest. Auch hier waren keine Helligkeitsunterschiede bei strömendem und stagnierendem Gas zu konstatieren (was bei verschiedenen Drucken festgestellt wurde).

Der gleichfalls einer Stahlflasche direkt entnommene Stickstoff enthielt weniger als 1 Proz. Verunreinigung, im besonderen O_2. In N_2 ist der Abbrand der Kohlen wesentlich geringer als in Luft. Es zeigt sich hier eine bisweilen störend wirkende, sehr starke Rußabscheidung, die auf die Bildung und den unmittelbar folgenden Zerfall von Cyan

[1]) Angaben nach K. Stockhausen, Der eingeschlossene Lichtbogen bei Gleichstrom, S. 97. Leipzig 1907.

zurückgeführt wird[1]). Fig. 2 zeigt eine in N_2 bei Atmosphärendruck gebrannte Kohle, auf deren Mantelfläche, durch Pfeile bezeichnet, eine solche starke Rußanlagerung stattfand[2]).

Das uns von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen zur Verfügung gestellte Argon enthielt nach deren Angabe 94 Proz. Ar, 0,1 Proz. O_2 und 5,9 Proz. N_2. Es wurde nach dem von Ruff[3]) angegebenen Verfahren gereinigt: Überleiten über $CaCl_2$ und P_2O_5 zur Beseitigung des Wasserdampfes, über glühendes Kupfer zur Absorption des O_2 und

Negative Elektrode

Positive Elektrode

Vergrößerung 3,8 fach.

Fig. 2.

schließlich über eine auf 300 bis 350° erhitzte Legierung von Ca + 5 Proz. Ca_3N_2, die bei dieser Temperatur N_2 sehr leicht absorbiert. Da sich nach kurzer Brenndauer des Bogens in dem gereinigten Ar bereits wieder mehr oder weniger beträchtliche Verunreinigungen zeigten, die jedenfalls auf Gasabgabe aus den Kesselwänden und der Lampe zurückzuführen

[1]) E. Podszus, l. c. 1923, S. 23.

[2]) Diese Photographie, deren Negativ die Einzelheiten des Originals noch deutlicher wiedergibt, wurde ebenso wie die auf S. 352 reproduzierten, von der Firma Carl Zeiss liebenswürdigerweise hergestellt, wofür wir unseren besten Dank aussprechen.

[3]) O. Ruff und H. Hartmann, ZS. f. anorg. Chem. **121**, 167—177, 1922. Herrn Prof. Ruff möchten wir für die freundliche Überlassung von Materialien und wertvolle Ratschläge bezüglich der Reinigung des Ar unseren besten Dank aussprechen.

sind, so begnügten wir uns mit einer Reinigung des Ar nach dem angegebenen Verfahren auf etwa $^1/_2$ Proz. Selbst diese Reinigung dauerte trotz Anwendung einer beschleunigenden Zirkulationsvorrichtung viele Stunden. Es wird sich zeigen, daß die hier in Betracht kommende Unreinheit für die Messungsergebnisse bedeutungslos ist.

Das Resultat der in den verschiedenen Gasen an Reinkohle ausgeführten Messungen ist aus der Horizontalreihe V der Fig. 3 zu ersehen: In jedem der Gase bildet sich eine konstante maximale Flächenhelligkeit (Hm) des positiven Kraters aus; der Absolutbetrag ihres Wertes ist in allen Gasen durchaus der gleiche.

Die Messungen in Argon haben wir erst von etwas höheren Stromstärken (15 Amp.) ab als in den anderen Gasen ausgewertet und eingetragen. Bei kleineren Strömen, bei denen in den anderen Gasen schon maximale Helligkeit erreicht ist, bedeckt der Krater im Ar nämlich erst einen Teil der Stirnfläche der Kohle (+ 6 mm) und wandert auf dieser umher, so daß die Einstellungen schwierig sind. Wenn man aber bei hoher Stromstärke (> 15 Amp.) das Photometer auf Verschwinden des achromatischen Streifens einstellte und wartete, bis der wandernde Krater bei kleinerer Stromstärke (8 bis 10 Amp.) durch den Ort des Streifens hindurchging, so zeigte sich, daß dann der Streifen verschwunden blieb; die maximale Helligkeit war also auch hier bereits erreicht. Der außerordentlich langsame Abbrand der Kohle im Ar, der im allgemeinen für die Ausführung der Messungen sehr vorteilhaft ist, bietet den einen Nachteil, daß, falls sich einmal der Krater etwas ungünstig durch schiefen Abbrand ausgebildet hat, man relativ lange warten muß, bis die Unebenheit ausgeglichen ist, wobei sich, wie oben erwähnt, die Reinheit des Gases verschlechtert. Doch zeigte sich, daß die Helligkeit, von der ersten, unmittelbar nach dem ersten Zünden der Lampe vorgenommenen Einstellung ab, mit der Verschlechterung der Reinheit des Ar, die während der Helligkeitsmessungen durch Analyse festgestellt wurde, sich durchaus nicht änderte.

Vor der näheren Diskussion des bei den Helligkeitsmessungen gewonnenen Resultates sollen die hierfür erforderlichen Ergebnisse der Untersuchung des Spannungsverlaufs in den verschiedenen Gasen besprochen werden. Von den drei Größen, aus denen sich der gesamte Spannungsabfall zwischen den Elektroden zusammensetzt, dem Anodenfall (A-F), dem Kathodenfall (K-F) und dem Potentialgradienten im Bogen selbst, interessiert hier in erster Linie der Wert des Anodenfalls. Wir haben

Luft | Kohlensäure

I 0,063 Atm. 70,1
II 0,250 Atm. 75,7 | 0,250 Atm. 76,
III 0,500 Atm 84,3 | 0,430 Atm. 82,
IV 0,750 Atm 91,9
V 1,000 Atm 100,6 | 1,000 Atm 100,
VI | 1,380 Atm. 113,0
VII 1,87 Atm. 127,1 | 2,00 Atm 132,
VIII | 2,60 Atm 146,
IX | 4,00 Atm 174,

Flächenhelligkeit — Hm — Amp

Fig. 3. Abhängigkeit der Flächenhelligkeit

	Stickstoff	Argon
I	0,063 Atm — 72,2 Hm	
II	0,190 Atm — 74,8	0,250 Atm — 76,1 Hm
III	0,430 Atm — 83,9	0,500 Atm — 83,9
IV	0,730 Atm. — 87,8	
V	1,000 Atm. — 99,9	1,000 Atm — 99,9
VI	1,30 Atm. — 106,0	
VII		1,75 Atm — 123,2
VIII		
IX		

Flächenhelligkeit

10 15 20 25 30 35 Amp

von Stromstärke und Druck.

davon abgesehen, direkte Messungen des Anodenfalls mit Sonden vorzunehmen, sondern ermitteln ihn auf Grund der empirisch gewonnenen Deutung der einzelnen Konstanten der Lichtbogencharakteristiken.

Nach früheren Untersuchungen[1]) ist die Gesamtspannung V des Bogens als Funktion von Stromstärke A und Bogenlänge l durch die Gleichung

$$V = \alpha + \beta l + \frac{\gamma + \delta l}{A} \tag{1}$$

darzustellen, aus welcher sich für den Wattverbrauch W die lineare Abhängigkeit

$$W = a A + b \tag{2}$$

von der Stromstärke ergibt, deren Konstanten

$$a = \alpha + \beta l \tag{3a}$$
$$b = \gamma + \delta l \tag{3b}$$

wiederum lineare Funktionen der Bogenlänge sind. Der Anodenfall, Kathodenfall und der Potentialgradient im Bogen sind durch Sondenmessungen von H. Ayrton und von W. Grotrian zu den sogenannten Ayrtonschen Konstanten ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$) in eine Beziehung gebracht worden, die, zum mindesten angenähert, auch allgemeine Anwendung für den Kohlelichtbogen zuläßt[2]). Das Glied $\alpha + \frac{\gamma}{A}$ stellt im wesentlichen die Summe aus A-F und K-F dar, und zwar entfällt der kleinere Teil von α, nach Ayrton etwa 20 Proz., auf den von der Stromstärke jedenfalls angenähert unabhängigen K-F, so daß der A-F durch die Beziehung

$$V_A = \frac{4\alpha}{5} + \frac{\gamma}{A} \tag{4}$$

angenähert bestimmt sein wird. Die Konstante β, vermehrt um das mit wachsender Stromstärke bald sehr klein werdende Glied $\frac{\delta}{A}$, stellt den

[1]) Im besonderen sind die umfangreichen Messungen von H. Ayrton, The Electric Arc, 1902, an kurzen, von W. Grotrian, Der Gleichstromlichtbogen großer Bogenlänge, Diss. Göttingen 1915, s. auch Ann. d. Phys. **47**, 141—196, 1915, an langen Bogen zu nennen. — Zusammenfassende Darstellung bei A. Hagenbach, „Der elektrische Lichtbogen“ in E. Marx, Handb. d. Radiol., Bd. 4. Leipzig 1921, ebenso 2. Aufl. 1924.

[2]) Durch Einführung von Sonden werden Störungen verursacht — vgl. z. B. A. Hagenbach, „Lichtbogen“ in E. Marx, Handbuch der Radiologie, Bd. 4, S. 270, Leipzig 1921 —, wie im besonderen die neue Arbeit von A. Hagenbach und M. Wehrli, ZS. f. Phys. **26**, 31, 1924, die zu etwas fehlerhaften Werten der genannten Potentialgefälle führen; man wird daher diese Größen durch Verwendung der obigen Beziehungen jedenfalls mit ähnlicher Annäherung wie durch erneute Sondenmessungen ermitteln.

Potentialgradienten im Bogen dar. (Es ist nicht ganz eindeutig erwiesen, ob nicht ein Teil von $\frac{\delta l}{A}$ noch auf den A-F entfällt, was bei geringer Variation der Bogenlänge aber kaum in Erscheinung treten kann.)

Zur Ermittlung der Ayrtonschen Konstanten wurden die Charakteristiken in den verschiedenen Gasen bei verschiedenen Bogenlängen aufgenommen. Es wurde hierzu, um den Bogen ganz übersehen und seine Länge bequem regulieren und messen zu können, ein zylindrisches Gefäß aus Hartglas, das oben und unten durch luftdicht aufgeschraubte Eisenplatten verschlossen war, verwendet. Diese Platten trugen die durch Stopfbuchsen luftdicht eingeführten Kohlehalter; die vertikal stehenden Elektroden ließen sich von außen gegeneinander verschrauben und gut zentrieren. Der Bogen wurde stark vergrößert projiziert, so daß seine Länge auf Bruchteile von Millimetern konstant gehalten und gemessen werden konnte. Im allgemeinen wurden Messungen bei 3, 5, 7, 10 mm Bogenlänge ausgeführt.

Tabelle 2.

Bogenlänge	Volt									
	3 mm			5 mm		7 mm		10 mm		
Amp.	Luft	Argon	Stickstoff	Argon	Stickstoff	Luft	Argon	Luft	Argon	Stickstoff
2,0	62,9					79,0		90,7		
2,5	61,4					76,6		85,0		
3,0	59,5		70,0		80,0	74,0		82,5		100,0
3,5	58,0					72,4		81,0		
4,0	57,5		64,9		75,6	70,0		80,3		93,7
4,5	57,1					70,3		79,0		
5,0	56,9	27,6		32,9		69.3	34,0	77,1	38,1	
5,5	56,3					69,1		76,5		
6,0	56,2	26,8	62,6	30,8	71,5	69,0	32,8	75,0	36,0	87,2
6,5						68.8		75,6		
7,0						68,7		75,0		
8,0		26,5	61,0	30,0	70,0		32,8	76,3	35,2	83,0
9,0								76,3		
10,0		26,2	60,0	29,8	69,0		32,0		35,0	81,5
12,0		26,2		29,3			32,0		35,0	81,0
15,0		25,9		29,6			31,8		34,9	80,8
20,0		25,7		29,5			31,7		34,7	

In Tabelle 2 sind die zusammengehörenden Strom-Spannungswerte in Frischluft, Ar und N_2 für verschiedene Bogenlängen zusammengestellt, in Tabelle 3 für CO_2. Die hier mitgeteilten Charakteristiken wollen wir durchaus nicht als Präzisionsmessungen hinstellen: für solche wäre ein

längeres Einbrennen des Bogens an jeder Stromstärke Vorbedingung gewesen. Da aber die Ayrtonschen Konstanten von der Kohlenstärke abhängen, mußten für die Aufnahme der Charakteristiken dieselben relativ dünnen Kohlen verwendet werden wie für die Helligkeitsmessungen, und so war zufolge des starken Abbrandes ein schnelles Arbeiten geboten. Es ist im Mittel mit Abweichungen von ± 1 Volt, in Einzelfällen aber auch mit größeren, bis ± 2 Volt zu rechnen. Für die Festlegung der

Fig. 4.

Konstanten und ihren Vergleich in den verschiedenen Gasen, auf den es hier lediglich ankommt, genügt jedoch diese Genauigkeit.

Die in den Fig. 4 bis 6 eingetragenen Watt-Stromstärkewerte entsprechen den Daten der Tabellen 2 und 3, die Konstanten a und b der gezeichneten Watt-Stromstärkegeraden sind aus den Watt-Amperewerten nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Die Anpassung der gemessenen Werte an die gezeichneten Geraden ist in allen Gasen gut; etwas größere Abweichungen liegen nur im Argon bei sehr kleinen Strömen vor, bei denen, wie schon erwähnt, der Krater wanderte; systematische Abweichungen von der Beziehung (2) sind nirgends zu erkennen,

so daß sich also diese Beziehung, wenigstens in dem hier untersuchten, begrenzten Stromstärkenbereich (nicht zu kleine Ströme), wiederum bestätigt zeigt.

Trotzdem zeigen sich bei der Auswertung der Konstanten α, β, γ, δ aus den Konstanten a und b nach den Beziehungen (3) bei verschiedenen Bogen-

Fig. 5. Fig. 6.

längen gewisse Unsicherheiten, da die aus Beziehung (1) folgende lineare Abhängigkeit der Spannung von der Bogenlänge[1]) nicht immer gut erfüllt

[1]) Diese Beziehung wurde schon von Frölich, Elektrot. ZS. **4**, 150, 1883, aufgefunden; ihre Allgemeingültigkeit ist durch die Messungen von Grotrian, l. c., sehr wahrscheinlich gemacht; vgl. ferner A. Hagenbach und M. Wehrli, ZS. f. Phys. **20**, 96—108, 1923.

Tabelle 3.

Bogenlänge	Kohlensäure											
	3 mm			5 mm			7 mm			10 mm		
Amp.	Volt$_{gem.}$	Volt$_{ber.}$	Watt	Volt$_{gem.}$	Volt$_{ber.}$	Watt	Volt$_{gem.}$	Volt$_{ber.}$	Watt	Volt$_{gem.}$	Volt$_{ber.}$	Watt
2	68,2	68,1	136,4	75,1	78,0	150,2						
3	64,0	62,4	192,0	71,3	71,5	213,9	80,0	80,6	240,0	90,1	94,2	270,3
4	59,8	59,4	239,2	67,0	66,9	268,0	74,7	74,6	298,8	86,0	85,0	344,0
6	55,1	55,0	330,6	61,9	62,2	371,4	68,0	68,5	408,0	80,1	78,0	480,6
8	54,1	54,4	432,8	60,0	59,9	480,0	67,5	67,2	520,0	74,0	73,7	592,0
10	54,0	53,4	540,0	58,9	58,5	589,0	63,9	63,7	639,0	71,0	71,4	710,0
12							62,2	62,5	746,4	71,0	70,8	852,0

ist. Beim Übergang zu sehr kleinen Bogenlängen versagt die Beziehung auch nach den Versuchen anderer Autoren. In dieses Gebiet aber scheinen unsere Messungen noch nicht überzugreifen, da sich z. B. in Kohlensäure, wo, wie schon erwähnt, die Meßgenauigkeit die größte war, die Linearität noch innerhalb der Fehlergrenze bestätigt. Dagegen verläuft z. B. in Argon die 3 mm-Charakteristik merklich zu tief. Wir vermuten, daß in solchen Fällen in der Projektion eine etwas falsche Bogenlänge vorgetäuscht wird, die ihren Grund in etwas unebenem Abbrand der Elektroden haben kann. Dementsprechend sind die Geraden (3a) und (3b), die die Abhängigkeit der Konstanten a und b von der Bogenlänge geben, für Kohlensäure ziemlich einwandfrei festgelegt; in den anderen Gasen wird die Linearität vorausgesetzt und die Geraden (3) werden aus den Konstanten derjenigen Charakteristiken zu zeichnen versucht, die die Beziehung (1) am besten erfüllen. Sie sind unten in die Fig. 4, 5, 6 eingetragen. Es zeigt sich, daß, wenn man nunmehr rückwärts aus den durch die (3a)- und die (3b)-Gerade gegebenen Ayrtonschen Konstanten (α, β bzw. γ, δ) die a- und b-Werte einer solchen abweichenden Charakteristik zu berechnen versucht, man die beobachtete Bogenlänge nur recht wenig zu ändern braucht, um die gemessenen a- und b-Werte

zu erhalten. In Argon müßte z. B. die wahre Bogenlänge 2,7 anstatt 3 mm gewesen sein.

Die in den verschiedenen Gasen erhaltenen Ayrtonschen Konstanten sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Ihren Beträgen kann aus den verschiedenen genannten Gründen keine zu große Genauigkeit beigemessen werden; jedoch ist die Übereinstimmung mit den Ayrtonschen Resultaten für Luft befriedigend, ebenso ist die Beziehung zwischen den Konstanten in Kohlensäure und Luft eine ähnliche, wie sie Grotrian angibt. In Kohlensäure wurden rückwärts aus den Ayrtonschen Konstanten die a- und b-Werte bei 3, 5, 7, 10 mm und aus ihnen die zu den Stromstärken, an denen Beobachtungen stattgefunden hatten, gehörigen Spannungswerte berechnet; sie sind in Tabelle 3 eingetragen und zeigen keine systematischen Abweichungen.

Tabelle 4. Die Ayrtonschen Konstanten.

	Luft*) (stagnierend)	Luft (zirkulierend)	Argon	Kohlensäure	Stickstoff
α	35,7	44,1	24,8	44,5	48,2
β	3,0	2,6	0,9	1,7	2,6
γ	114,6	17,8	10,2	12,2	23,3
δ	1,8	1,8	0,0	8,7	5,3

*) Zugehörige Messungen s. S. 331.

An den Ayrtonschen Konstanten interessieren in dem vorliegenden Zusammenhange erstens die Unterschiede in den verschiedenen Gasen, im besonderen sei auf den großen Unterschied zwischen Luft und Ar hingewiesen, von dem noch später (s. S. 328) die Rede sein wird; für den A-F beläuft er sich z. B. bei 5 Amp. auf rund 50 Proz.! In den anderen Gasen sind die Unterschiede wesentlich geringer, aber doch deutlich festgestellt. In N_2 ist der A-F gegenüber Luft bei 5 Amp. 11,5 Proz. größer, in CO_2 um 2,5 Proz. kleiner. Ferner ist von Bedeutung, daß die Konstante γ in allen Gasen beträchtliche Werte hat, so daß bei kleinen Strömen die durch die Beziehung (4)

$$V_A = \frac{4\alpha}{5} + \frac{\gamma}{A}$$

gegebene Abhängigkeit des A-F von der Stromstärke prozentual recht erheblich sein kann.

Die bekannte Abnahme des A-F mit der Stromstärke entspricht durchaus der Bedeutung, die ihm von der Lichtbogentheorie beigemessen

wird[1]). Im A-F erhalten die aus dem Lichtbogen kommenden Elektronen die Energie, die sie für die Erzeugung der für die Entladung notwendigen positiven Ionen und gleichzeitig zum Ersatz der Wärmeverluste am Krater durch Strahlung, Leitung und Konvexion benötigen. Bei geringem Strom ist die Kraterfläche klein und entsprechend die Abkühlung durch Leitung groß; quasi automatisch bildet sich zur Deckung dieses Verlustes ein großer A-F aus; ebenso sinkt er automatisch, wenn mit wachsendem Strom und wachsender Kraterfläche die Verluste durch Leitung abnehmen.

Die Argumentation mancher Forscher[2]), daß zufolge dieser Regulierung sich eine mit der Stromstärke konstante oder nahezu konstante Kratertemperatur ausbilden könnte, ohne daß man ein rein thermodynamisches Gleichgewicht anzunehmen hätte, scheint hiernach recht plausibel. Beachtet man aber, daß z. B. in Luft auf Grund der für den A-F geltenden Beziehung (4) und der für α und γ gefundenen Werte im Intervall 2 bis 8 Amp., also dem Helligkeitsanstiegsgebiet, eine Änderung von etwa 15 Proz. vorliegt, während in dem wesentlich größeren Intervall zwischen 8 bis 20 Amp., in dem Helligkeitskonstanz erreicht ist, die Abnahme im ganzen nur noch 2,1 Proz. beträgt, der A-F hier also selbst annähernd konstant ist, so erscheint es doch nicht angängig, ihn für die von uns beobachtete Helligkeits- bzw. Temperaturkonstanz verantwortlich machen zu wollen. Man könnte noch einwenden, daß bei den hohen Strömen, bei denen der Krater schon die Stirnfläche der Kohle bedeckt, seine weitere Ausdehnung auf die Wärmeleitung nicht mehr von solchem Einfluß wie bei kleinen Kraterflächen ist; im Ar aber, wo die prozentuale Abnahme des A-F in dem oben für Luft angeführten Stromstärkenbereiche ähnlich ist, erreicht die Kraterfläche erst bei 12 bis 15 Amp. den vollen Umfang einer Elektrodenstirnfläche von 6 mm. Daß wir in Luft unsere Aussagen bis 20 Amp. ausdehnen, bedeutet zwar gegenüber der Tabelle 2 eine Extrapolation; sie ist jedoch berechtigt, da sich bei der Regulierlampe die Charakteristik ohne Zischen des Bogens bis etwa 20 Amp. verfolgen ließ; die Tabellenwerte hingegen beziehen sich auf die Messungen an vertikal stehenden Elektroden, bei denen oberhalb der in den Tabellen angegebenen Maximalstromstärken das Zischgebiet, das

---

[1]) J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang durch Gase. Leipzig 1906. Wenn auch die verschiedenen modernen Lichtbogentheorien in Einzelheiten auseinandergehen, so basieren sie doch mehr oder weniger auf den Thomsonschen Anschauungen.

[2]) Im besonderen E. Podszus, l. c. 1923, S. 20.

einen von den normalen Charakteristiken abweichenden Spannungsverlauf aufweist, einsetzte.

Bemerkt sei, daß in allen Gasen oberhalb einer gewissen Stromstärke im Gebiet der Helligkeitskonstanz wieder ein gewisses Ansteigen der gesamten Elektrodenspannung einsetzte, im besonderen ist es bei Anwendung der magnetischen Beruhigung zu beobachten; doch ist noch nicht untersucht, ob auch der A-F diesen Anstieg mitmacht. Die Magnete dienten bei uns nur zum Festhalten des Bogens in einer für die Messungen günstigen Stellung, die so gewählt wurde, daß besondere Erscheinungen, Rotieren u. dgl., wie sie Podszus l. c. 1923 beschreibt, nicht auftreten.

Auf Grund der besprochenen Bedeutung des A-F wäre es ferner durchaus verständlich, daß, solange noch kein thermodynamisches Gleichgewicht am Krater erreicht ist, die absolute Größe des A-F für den sich jeweils ausbildenden stationären Zustand und die ihm entsprechende Temperatur maßgebend ist; d. h. der Absolutwert dieser Temperatur, die Mathiesen[1]) in diesem Sinne als „Ionisierungstemperatur“ bezeichnet, könnte von den speziellen Ionisationsverhältnissen im Bogen, die sich auch im A-F äußern, und durch die Kohlenart und das umgebende Gas bedingt sind, abhängen; so hat in der Tat Mathiesen eine systematische Abhängigkeit der Kratertemperatur von der Ionisation im Bogen, die er durch Anwendung von Homogenkohle, Dochtkohle, Salzkohle mit verschiedenem Salzgehalt systematisch variierte, verfolgen können[2]). Aus den verwendeten spezifischen Belastungen folgt aber deutlich, daß die Messungen sich noch im Temperaturanstiegsgebiet bewegten.

Kombinieren wir nunmehr die aus Tabelle 4 ersichtliche Tatsache, daß durch die Verwendung verschiedener Gase die Ionisationsverhältnisse, im besonderen der A-F, trotz ausschließlicher Verwendung chemisch reiner Kohle stark verändert werden, mit dem in Fig. 3 (S. 318) dargestellten Ergebnis der Helligkeitsmessungen in den chemisch verschieden reagierenden und speziell im indifferenten Gase, so können wir sagen, daß eine Unabhängigkeit des Absolutwertes der maximalen Flächenhelle und des ihr entsprechenden Temperaturfixpunktes des positiven Kraters sowohl von den elektrischen wie von den chemischen Bedingungen vorliegt. Dieses Resultat sehen wir als eine wesentliche Stütze dafür an, daß nicht die elektrischen oder chemischen Vorgänge das Eintreten der Höchsttemperatur und ihren Wert bestimmen, sondern

---

[1]) l. c., S. 181.

[2]) In der auf S. 13 zitierten, kürzlich erschienenen Arbeit von Hagenbach und Wehrli finden die Mathiesenschen Resultate eine Bestätigung.

daß das eintretende Temperaturgleichgewicht als ein thermodynamisches, entsprechend dem Siede- oder Sublimationsvorgang des reinen Kohlenstoffs bei bestimmtem Druck, anzusehen sein wird. Hieraus folgt gleichzeitig die Berechtigung, den Dampfdruck des Kohlenstoffs in diesem Zustand mit dem gemessenen Außendruck zu identifizieren.

Aus den folgenden Gründen legen wir besonderen Wert auf die große Genauigkeit der Übereinstimmung der Gleichgewichtstemperaturen in den verschiedenen Gasen:

1. Wie oben (S. 317) mitgeteilt, waren auch selbst in dem bestgereinigten Argon immer noch Spuren reaktionsfähiger Gase, so daß also auch hier noch keine völlig indifferente Atmosphäre vorlag; doch ist es sehr unwahrscheinlich, daß, wenn die chemische Reaktion das Eintreten des Gleichgewichts und die zugeordnete Temperatur bestimmen sollten, dann die Gleichgewichtstemperatur in allen untersuchten Gasen durchaus gleich sein sollte, während die Bindung des Kohlenstoffdampfes über der Kohle, wie aus dem Abbrand hervorgeht, in den einzelnen Gasen völlig verschieden ist.

2. Bei dem Entladungsvorgang im Bogen ist immer eine sehr große Zahl von Faktoren bestimmend, und sobald wir einen ändern, ändern sich andere selbsttätig mit; so ist z. B. auch zu berücksichtigen, daß mit der Änderung des umgebenden Gases eine Änderung des Wärmeleitvermögens vom Bogen nach dem Außenraum verknüpft ist, die wiederum die Breite der Strombahn, die Größe der Krater usw. beeinflußt. Man müßte streng genommen alle thermischen Faktoren quantitativ — z. B. kalorimetrisch — ermitteln, um allen den Argumentationen [1]) entgegentreten zu können, die das Eintreten eines stationären Zustandes durch Ausgleich verschiedener Einflüsse plausibel machen, ohne die Annahme, daß der Siede- bzw. Sublimationsvorgang der weiteren Temperatursteigerung entgegensteht. Daß aber gerade bei derart komplizierten Vorgängen der Ausgleich so quantitativ vor sich gehen sollte, wie es die Resultate unserer Messungen erfordern würden, ist wiederum unwahrscheinlich.

Die Bedeutung des großen Unterschiedes in den Spannungswerten im Argon (Tabelle 2) gegenüber denen in den anderen Gasen, und zwar sowohl im A-F wie K-F und dem Potentialgradienten im Bogen, soll erst durch weitere bereits begonnene Versuche geklärt werden.

Die Unterschiede in den Spannungswerten könnten teilweise vielleicht auf Unterschiede im Wärmeleitvermögen der Gase zurückzuführen sein; doch gleichen

---

[1]) Vgl. die unter Anm. 3 und Anm. 4 S. 306 zitierten Arbeiten, im besonderen Wertenstein u. Jedrzjewski, l. c. 1923.

sich die bei 0° bestehenden Unterschiede bei höheren Temperaturen infolge eines großen Temperaturkoeffizienten allmählich aus.

Näherliegend scheint es, den kleinen Wert des A-F und des K-F sowie das hohe Leitvermögen im Bogen auf die mangelnde Elektronenaffinität des Ar als Edelgas zurückzuführen. Ob sich hier nur diese Eigenschaft des Edelgases überhaupt oder die abnorm hohe Durchlässigkeit des Argonatoms für langsame Elektronen, bzw. die abnorm große mittlere freie Weglänge dieser Elektronen im Argon, auch im Vergleich mit anderen Edelgasen (Helium, Neon) geltend macht (vgl. C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **64**, 513—540, 1921), muß erst durch vergleichende Untersuchungen in verschiedenen Edelgasen ermittelt werden.

Der Einfluß der großen freien Weglänge auf die Feldstärke bzw. das Leitvermögen im Bogen selbst kann unmittelbar eingesehen werden, wenn man (vgl. W. Grotrian, l. c., S. 65) die Leitung in der positiven Säule des Lichtbogens den freien, leicht beweglichen Elektronen zuordnet. Wie in einem metallischen Leiter ist dann das Leitvermögen $\varkappa$ unmittelbar der freien Weglänge l proportional $\left(\varkappa = \frac{N e^2 l}{\sqrt{3 m k T}},\ \text{wo } N = \text{Zahl der Elektronen}\right)$. Die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen, in Volt gemessen, bei der Temperatur des Lichtbogens beträgt weniger als 1 Volt, liegt also jedenfalls in dem Gebiet, in dem der Ramsauersche Effekt in Erscheinung tritt. Bei einer Durchführung des Problems müßten die unelastischen Zusammenstöße im Bogen, für deren Existenz die Leuchterscheinungen ja Zeugnis ablegen, berücksichtigt werden.

Schwieriger zu übersehen sind die Verhältnisse beim A-F und K-F. Die Kleinheit beider Größen entspricht wohl der bekannten Kleinheit des K-F im Ar bei der Glimmentladung (Ramsauer, l. c., S. 540). Die Größe des K-F ist bei dieser im allgemeinen durch die Elektronenaffinität des Gases, seine sogenannte „Klebrigkeit" nach Holm (Phys. ZS. **15**, 245, 1914) bestimmt. In einer neueren Arbeit von A. Günther-Schulze (ZS. f. Phys. **20**, 153—158, 1923) wird die Wirksamkeit dieser Eigenschaft quantitativ formuliert. Es ergibt sich für den normalen K-F (V_K) die empirische Beziehung

$$V_K = (0{,}245\, M + 4)\, V_i \cdot \varepsilon,$$

wo M das Atomgewicht, V_i die Ionisierungsspannung bedeuten und ε eine Zahl $\geqq 1$, deren Wert aus den Stoßverlusten bei elastischen Zusammenstößen und der Wirksamkeit der Stöße zu berechnen ist; für Edelgase und einatomige Metalldämpfe ist $\varepsilon = 1$, während es für zweiatomige elektroaffine Gase infolge der Energieverluste bei den elastischen Zusammenstößen höhere Werte hat. So erklärt sich bei zwei Gasen, wie z. B. Ar und N_2, trotz etwa gleicher Ionisierungsspannung V_i, der höhere K-F in dem letzteren. — Ähnliche Gesichtspunkte werden wohl zum Verständnis des im Lichtbogen im Ar beobachteten kleinen A-F heranzuziehen sein, bei dem es sich auch, entsprechend den Vorgängen im Kathodenglimmlicht bei der Glimmentladung, um die Erzeugung der für die Entladung nötigen Kationen durch Stoß beschleunigter Elektronen handelt.

Die in den verschiedenen Gasen aufgenommenen Charakteristiken dienten ferner zur Kontrolle der Konstanz und zur Bestimmung der Bogenlänge, bei der die verschiedenen besprochenen Helligkeitsmessungen vorgenommen wurden, da man bei der verwendeten Kohlenstellung (s. S. 307) aus dem in der Projektion gemessenen Elektrodenabstand natürlich

keine Schlüsse auf seinen wahren Wert ziehen konnte. Vielmehr wurden aus den Ayrtonschen Konstanten die a- und b-Werte für die gewünschte Bogenlänge und mit diesen der Spannungswert V für die Stromstärke A, an der eine Messung stattfinden sollte, errechnet und nun der Elektrodenabstand so lange variiert, bis das zusammengehörige Wertepaar (A, V) erreicht war. Mit Rücksicht auf die Helligkeitsmessungen im Unterdruck (§ 6) mußten daher auch Charakteristiken im Unterdruck auf-

Fig. 7.

genommen werden. Sie sind in Tabelle 5 und Fig. 7 wiedergegeben, lassen sich gleichfalls gut durch die Ayrtonsche Gleichung darstellen und bestätigen die schon früher[1]) ermittelte Beobachtung einer Abnahme der Gesamtspannung mit abnehmendem Druck. Da nur Messungen bei zwei Bogenlängen vorliegen, ist die Genauigkeit der aus ihnen berechneten Ayrtonschen Konstanten gering; sie scheinen jedoch das Resultat früherer

[1]) Hoerburger, Dissertation Greifswald, 1905; C. D. Child, Phys. Rev. **19**, 117, 1904.

Untersuchungen zu bestätigen, daß sich bis zu ziemlich niedrigen Drucken herab (5 cm) die Feldstärke im Bogen nicht wesentlich ändert, während die Summe von A-F und K-F, im besonderen der A-F, systematisch abnimmt (besonders durch die Abnahme von γ).

Tabelle 5. Luft.

Druck	1 Atm.		3/4 Atm.		1/2 Atm.		1/4 Atm.		1/16 Atm.	
Amp.	Volt	Watt	Volt	Watt	Volt	Watt	Volt	Watt	Volt	Watt
					Bogenlänge: 10 mm.					
4	—	—	96,2	384,8	88,0	352,0	—	—	—	—
5	95,0	475,0	—	—	85,0	425,0	82,0	410,0	74,0	370,0
6	—	—	82,1	492,6	80,2	481,2	78,0	468,0	68,1	408,6
8	82,1	656,8	80,0	640,0	76,0	708,0	71,3	570,4	—	—
10	78,9	789,0	76,0	760,0	72,0	720,0	—	—	66,6	666,0
12	77,0	924,0	—	—	69,1	829,2	65,8	790,0	63,0	756,0
15	74,0	1110,0	72,1	1081,5	67,0	1005,0	64,1	961,5	62,0	930,0
18	—	—	70,9	1276,2	66,2	1189,6	62,0	1116,0	60,1	1081,8
20	73,1	1462,0	71,0	1420,0	66,0	1320,0	62,0	1240,0	60,0	1200,0
					Bogenlänge: 3 mm.					
5	66,0	330,0	64,2	321,0	61,0	305,0	59,2	296,0	54,4	272,0
6	63,2	379,2	—	—	—	—	—	—	50,0	300,0
8	60,0	480,0	56,3	450,4	54,0	442,0	52,1	416,8	48,2	385,6
10	57,1	571,0	53,0	530,0	52,5	525,0	49,6	496,0	46,0	460,0
12	53,0	636,0	51,1	613,2	49,2	590,4	47,0	564,0	44,0	528,0
15	51,1	766,5	49,0	735,0	47,9	718,5	45,1	676,5	43,2	648,0
18	50,1	901,8	48,2	867,6	47,0	846,0	45,0	810,0	42,0	756,0
20	50,0	1000,0	—	—	47,0	940,0	45,0	900,0	—	—
					Die zugehörigen Ayrtonschen Konstanten:					
α	35,7		34,7		34,6		34,3		31,4	
β	3,0		3,1		2,4		2,1		2,4	
γ	114,6		92,9		83,6		67,8		65,9	
δ	1,8		2,2		3,6		8,0		2,3	

Das Verhalten der Feldstärke entspricht[1]) der Proportionalität des Leitvermögens im Bogen mit dem Produkt $N.l$ aus Elektronenzahl (Kationenzahl) und freier Weglänge (s. S. 329). Auffallend ist der hohe γ-Wert, der hier die Größe des A-F stark beeinflußt. Da alle Messungen im Unterdruck in stagnierender Luft angestellt sind, anschließend an eine ebensolche Messung bei Atmosphärendruck, bei der der γ-Wert entsprechend hoch ist, so wird er wohl den beim Brennen der Lampe in Luft entstehenden Gasen zuzuschreiben sein (vermutlich dem Wasserdampf). Denn in

[1]) W. Grotrian, l. c., S. 73.

stagnierendem N_2 trat diese Erhöhung nicht ein. Die Wirkungslosigkeit dieser Erhöhung des A-F auf die Helligkeit des Kraters (S. 315) ist wiederum eine Bestätigung für die angestellten Betrachtungen bezüglich des Temperaturgleichgewichts am Krater.

Systematische Messungen der Spannung im Überdruck wurden von uns nicht ausgeführt, da das beschriebene Glasgefäß nicht für Überdruck eingerichtet war. Jedoch konnte in Übereinstimmung mit früheren Resultaten[1]) gelegentlich der Helligkeitsmessungen mit der Regulierlampe im Überdruck ein kontinuierlicher Anstieg der Gesamtspannung mit der Bogenlänge festgestellt werden. Ein Teil der größeren Unruhe des Bogens und der dadurch bedingten geringeren Genauigkeit der Helligkeitsmessungen bei höheren Drucken ist jedenfalls in dieser Spannungssteigerung zu suchen, wenn man sich nicht auf sehr kleine Bogenlängen beschränkt. Es konnte noch nicht festgestellt werden, ob eine Steigerung der Netzspannung über 440 Volt hinaus und die dadurch erzielte Vergrößerung des auf den Beruhigungswiderstand entfallenden Spannungsabfalls eine Besserung bringen würde.

§ 5. Flächenhelligkeitsmessungen am negativen Krater. In den Ergebnissen der Helligkeitsmessungen am negativen Krater, die in Fig. 1, untere Hälfte (s. S. 310) dargestellt sind, liegt eine starke Stütze für die Deutung der am Krater erreichten Höchsttemperatur als Siede- oder Sublimationstemperatur des Kohlenstoffs. Nach dem Vorgehen von Lummer[2]) wurde eine relativ zu dünne (3 mm bzw. 4,5 mm) negative Kohle mit einer positiven von 6 bzw. 9 mm kombiniert, wagerecht so eingesetzt, daß ihre Spitze gut über der Mitte des positiven Kraters zu stehen kam und stark belastet. Man sieht, daß, während bei geringen Belastungen ein großer Unterschied in der Helligkeit der beiden Krater besteht, dieser mit zunehmender Belastung, allmählich infolge eines starken Helligkeitsanstiegs der negativen Kohle in dem Gebiet der Helligkeitskonstanz des positiven Kraters, schwindet, bis schließlich, bei etwa 40 Amp. (bei einem Kohlepaar + 6, — 3 mm), der negative Krater die maximale Helligkeit des positiven Kraters erreicht, die nunmehr gleichfalls konstant bleibt. Während einer Meßreihe wurde öfters durch Umschalten die negative Kohle zur positiven gemacht; bei Strömen über 40 Amp. brauchte

---

[1]) Dunkan, Rowland, Todd, Elektrot. ZS. **14**, 603, 1893; Mathiesen, l. c., S. 169—174.

[2]) O. Lummer, l. c., S. 37.

hierbei an der photometrischen Einstellung nichts verändert zu werden[1]). Aus dem in der Figur dargestellten Verlauf des Helligkeitsanstiegs beider Krater ergibt sich wohl auch die Berechtigung unseres Einwandes (s. S. 313) gegen die von Patzelt aus dem Helligkeitsanstieg des negativen Kraters auf den des positiven gezogenen Schlüsse.

Bei sehr tiefem Druck (weniger Zentimeter Hg) und bei Strömen, bei denen der positive Krater seine maximale Helligkeit noch lange nicht erreicht hat, die also zur Erzeugung des thermischen Gleichgewichts noch zu gering sind, ist der negative Krater sogar bisweilen heller als der positive. Dann steigt der positive wesentlich schneller auf seinen Maximalwert an. Diese Beobachtung läßt sich mit der in der Thomsonschen[2]) Lichtbogentheorie zuerst vorgebrachten Anschauung in Einklang bringen, daß die Kathode primär immer eine gewisse hohe Temperatur haben muß, zur Erzeugung der für die Entladung notwendigen Elektronen, während die hohe Temperatur des positiven Kraters, hervorgerufen durch das Bombardement der beschleunigten Elektronen, eine sekundäre, für die Entladung nicht unbedingt erforderliche Eigenschaft ist. Im allgemeinen, zum mindesten im Kohlelichtbogen, steigt dann allerdings die Temperatur des positiven Kraters bei starken Strömen über die des negativen hinaus an. In der schon zitierten Mitteilung von Thiel und Ritter[3]) wird angegeben, daß bei kleinen Drucken der negative Krater heller als der positive ist. Wir halten es auf Grund unserer Erfahrungen bei tiefen Drucken, die im nächsten Paragraphen mitgeteilt werden, für möglich, daß die von den Autoren verwendete spezifische Belastung, 0,8 bis 1,1 Amp./qmm, noch unterhalb der „Normalbelastung" lag; sie entspricht der „Normalbelastung" etwa erst bei 10 bis 12 cm Hg. Im übrigen weisen Thiel und Ritter aber auch darauf hin, nur mittlere Helligkeiten, nicht die hellsten Stellen, gemessen zu haben.

---

[1]) Mit diesem Resultat stehen neue Beobachtungen von K. Fajans und E. Ryschkewitsch (Naturwissensch. 1924, Heft 16) in bestem Einklang; hier erreichen die Elektroden beim Arbeiten mit Wechselstrom bei bestimmtem Druck etwa die gleiche Helligkeit, wie bei uns beobachtet. Darin, daß bei diesen Versuchen die spezifische Belastung (20 Amp./qmm) etwa zehnmal so groß war als bei uns im Maximum (s. S. 309), ist, wie die Verff. betonen, eine weitere Stütze für die Deutung der sich einstellenden Temperatur als einer thermodynamischen Gleichgewichtstemperatur zu erkennen.

[2]) J. J. Thomson, l. c. 1906, S. 154; vgl. auch E. Marx, Handbuch der Radiologie 4, 285. Leipzig 1921.

[3]) A. Thiel u. F. Ritter, l. c., S. 149.

Teil II.

§ 6. Aufnahme der Druck-Temperaturkurve des positiven Kraters (Dampfdruckkurve). Nachdem durch die beschriebenen Versuche das Eintreten des Temperaturgleichgewichts an den Kratern bei Atmosphärendruck und seine Deutung als eines thermodynamischen Gleichgewichts gut fundiert worden war, konnte an die Messungen zur Festlegung der Gleichgewichtstemperatur bei verschiedenen Drucken des umgebenden Gases herangegangen werden.

Die Untersuchungen wurden derart ausgeführt, daß in einer Meßreihe an möglichst vielen Druckpunkten und möglichst immer durch Atmosphärendruck, der den Helligkeitsfixpunkt lieferte, hindurchgehend, Helligkeitseinstellungen erfolgten. An jedem einzelnen Druckpunkte wurde zunächst die „Normalbelastung“ ermittelt, oberhalb der ihr entsprechenden Stromstärke wurden dann noch bei einer Reihe stärkerer Ströme Einstellungen gemacht, um Gewähr für die Konstanz der Helligkeit zu haben.

Im Unterdruck sind die Helligkeitsänderungen mit wachsender Stromstärke, von dem sehr dunklen festverdampfenden Krater ausgehend, durch das von Lummer beobachtete Schmelzphänomen hindurch, bis zu dem „normalverdampfenden“ Krater sehr stark. Nach dem Überschreiten des Schmelzphänomens sinkt hier die Helligkeit beträchtlich und steigt dann meist wieder um einige Prozent, bis die maximale Helligkeit bei dem betreffenden Druck eintritt (vgl. S. 310). Mit abnehmendem Druck wächst die „Normalbelastung“ sehr stark an, wie aus Fig. 3 (S. 318) zu ersehen ist, in welcher in den vier Vertikalreihen für die vier untersuchten Gase Messungen zum Nachweis der Helligkeitskonstanz oberhalb einer bestimmten Belastung für verschiedene Druckwerte wiedergegeben werden. Die Kreuze bezeichnen das Anstiegsgebiet oberhalb des Schmelzphänomens bis zur Maximalhelligkeit.

Die Figur zeigt, daß an allen Druckpunkten in allen vier Gasen das Eintreten einer Helligkeitskonstanz oberhalb einer gewissen, vom Druck abhängenden Belastung festgestellt werden konnte; auch läßt sie bereits erkennen, daß in den verschiedenen Gasen die Abhängigkeit der maximalen Flächenhelle (Hm) und somit der Kratertemperatur vom Druck angenähert die gleiche ist. Deutlicher geht dies noch aus Tabelle 6 hervor.

Die gesamten Messungen in CO_2 und Luft sind von den tiefsten Drucken an bis herauf zu 2 Atm. bei sehr genau konstant gehaltenem

Druck (Hg-Manometer) in Stufen von $^1/_{16}$ bzw. $^1/_8$ Atm. ausgeführt. Oberhalb von 2 Atm. wurde in Stufen von 0,2 Atm. gemessen.

Tabelle 6.

Druck in Atmosphären	Flächenhelligkeit (*Hm*)			
	Luft	Kohlensäure	Stickstoff	Argon
5,00	—	191,9	—	—
4,00	—	174,4	—	—
3,00	151,0	154,0	—	—
2,60	145,6	146,2	—	—
2,40	139,6	143,6	—	—
2,20	139,3	139,2	—	—
2,00	133,1	131,8	—	—
1,88	127,1	126,0	—	—
1,75	124,3	125,0	—	123,2
1,63	121,7	120,2	—	—
1,50	116,8	117,7	113,0	115,7
1,38	111,4	113,4	—	—
1,25	107,2	109,4	—	111,5
1,13	103,2	105,5	—	—
1,06	—	102,9	102,0	—
1,00	100,0	100,0	99,9	99,9
0,88	95,8	96,0	95,2	—
0,75	91,3	91,5	—	93,0
0,69	—	90,5	87,5	90,8
0,63	88,5	88,4	—	—
0,57	86,9	86,8	—	86,5
0,50	84,0	84,4	83,8	82,9
0,44	82,8	82,2	—	—
0,38	81,0	80,3	82,2	—
0,32	77,6	78,8	79,0	—
0,25	75,5	76,6	—	75,8
0,125	72,2	72,0	—	—
0,063	70,1	71,0	70,0	71,7
0,056	—	—	72,0	—
0,030	—	—	71,1	—
0,023	—	—	69,6	—
0,008	—	—	69,3	—
0,005	—	—	68,9	—
0,004	68,3	—	68,3	68,5
0,001	—	—	67,8	—

Diese Tabelle enthält nur einen Teil der überhaupt gemessenen Werte; ausgewählt sind, zur Ermöglichung eines Vergleiches in dem mittleren Druckintervall die Druckpunkte, an denen in allen vier oder wenigstens in drei Gasen Messungen ausgeführt wurden, ferner zum Überblick über den gesamten Helligkeitsverlauf einige nur in einzelnen der Gase vorgenommene Messungen.

Einige etwas größere Abweichungen in den in der Tabelle 6 gegenübergestellten Absolutwerten der Helligkeit, die jedenfalls außerhalb der Fehlergrenze für die Helligkeitsmessungen liegen und im besonderen in

N_2 und Ar auftreten, sind vielleicht auf Fehler in der Druckbestimmung zurückzuführen. Infolge der Erwärmung oder Abkühlung des Gases während einer Messung bei verschiedenen Belastungen traten nämlich meist Druckänderungen ein, die bei CO_2 und Luft durch richtig einreguliertes, schwaches Pumpen oder Nachströmen des Gases gut ausgeglichen wurden. Bei N_2 und Ar unterblieb dies aber mit Rücksicht auf die seinerzeit beschränkten Gasmengen und es wurde dann dem Druckmittelwert (Schwankung um einige Millimeter) der Helligkeitsmittelwert während der Messung zugeordnet, worin eine gewisse, nicht gut angebbare Fehlerquelle liegt. Für die ganze Deutung unserer Versuche ist im übrigen die Beobachtung wichtig, daß Druckschwankungen im Bogen, wie sie z. B. beim Zischen auftreten, von dem Manometer unbedingt sofort angezeigt werden.

Der Ausdehnungsbereich der Überdruckmessungen (maximal 5 Atm.) scheint gegenüber den früheren Untersuchungen[1]) einen Rückschritt zu bedeuten. Mit Rücksicht auf das angestrebte Ziel wurden aber ausdrücklich die Untersuchungen in jedem Gase nur so weit ausgedehnt, als mit reiner Homogenkohle gearbeitet werden konnte, unbedingte Gewähr für Helligkeitskonstanz mit der Belastung vorlag und störende Einflüsse nicht verhinderten, die photometrische Genauigkeit, die mit wachsendem Druck abnimmt, auf mindestens ± 2 Proz. (bei CO_2 betrug sie bis 3 Atm. sogar $\pm 0{,}5$ Proz.) zu treiben. Dementsprechend konnte in CO_2 bis 5 Atm., in Luft infolge dann eintretender Verdunklung durch Stickoxyde bis 3,2 Atm. gearbeitet werden. (Die Färbung durch die Stickoxyde ist so charakteristisch, daß eine unbemerkte Störung durch sie ausgeschlossen ist.) In N_2 und Ar konnten die in einem kleineren Druckkessel (11 Liter) ausgeführten Messungen leider nur bis 2 Atm. verfolgt werden; die im Ar gemachten Erfahrungen lassen vermuten, daß hier eine weitere Ausdehnung sehr wohl gelingen würde.

Nach kleinen Drucken hin sind die neuen Messungen wesentlich weiter ausgedehnt (Tabelle 6) als bei unseren früheren Untersuchungen[1]): aber auch sie sind in bezug auf ihre Zuverlässigkeit begrenzt. Bereits bei $^1/_{16}$ Atm. ist die „Normalbelastung“ so hoch, daß bei der zur Verfügung stehenden Apparatur mit dünnen Kohlen ($+ 4{,}5$; $- 3$ mm) gearbeitet werden mußte, um die Helligkeitskonstanz nachweisen zu können. Bei noch tieferen Drucken — wir gingen zunächst bis zur Grenze der Leistungsfähigkeit der Kapselpumpe, bei unserer Apparatur etwa 1 mm —

---

[1]) O. Lummer, l. c. 1914; H. Kohn, l. c. 1920.

zeigte sich das Schmelzphänomen, das hier wie ein Quellen einer zähflüssigen Masse aussieht, noch bis 30 Amp. Der sich dann bei höheren Strömen voll und schön über die ganze Stirnfläche ausbildende „normalverdampfende“ Krater wies bis etwa 35 Amp. noch einen sehr beträchtlichen Helligkeitsanstieg auf; oberhalb 35 Amp. scheint Konstanz eingetreten zu sein; doch war eine exakte Prüfung nicht möglich, da die Lampe so hohe Belastung nicht für die Dauer vertrug. Hierzu kommt, daß bei diesen hohen Strömen im Unterdruck eine intensiv blaugrüne

Fig. 8.

Der Deutlichkeit wegen ist von 2 Atm. an abwärts nur jeder zweite gemessene Punkt (vgl. Tab. 7) eingetragen.

Leuchterscheinung auftrat, die ringförmig um die positive Kohle ausgebreitet war. Bei spektroskopischer Beobachtung sah man kräftig blaugrüne Banden, deren Licht sich jedenfalls als selektive Strahlung, die vielleicht sogar keine Temperaturstrahlung ist, über die „graue“ Kraterstrahlung lagert. Möglicherweise hat man es bei diesen tiefen Drucken gar nicht mehr mit einer normalen Bogenentladung zu tun[1]. Aus allen diesen Gründen wurden bei der späteren Diskussion nur die Messungen bis zu $^1/_{16}$ Atm. herangezogen.

In Fig. 8 ist die Abhängigkeit der Flächenhelle des positiven Kraters vom Druck im Intervall von 0,004 bis 5 Atm. dargestellt, auf Grund der Messungen in CO_2, die die dichtesten und sichersten sind. Eine Unstetigkeit bei 1 Atm., wie man sie nach der früheren Mitteilung[2] und nach den Angaben Mathiesens[3] vielleicht hätte vermuten können, ist nicht vorhanden. Es ist, wie auch aus der früheren Mitteilung ersichtlich, bei

[1] Vgl. hierzu auch O. Lummer, l. c. 1914, S. 128 u. f.

[2] l. c., S. 152.

[3] W. Mathiesen, l. c. 1921.

diesen Messungen an reiner Homogenkohle nur ein sehr allmählicher Anstieg der Flächenhelle bei Überdruck zu verzeichnen. Daß er reell und auf die Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts mit dem Druck zurückzuführen ist, daran wird bei der angegebenen Meßgenauigkeit und nach den Erörterungen in § 4 wohl nicht zu zweifeln sein. Der Anstieg im Intervall 1 bis 5 Atm. beträgt nach unseren jetzigen Messungen 90 Proz., nach den früheren 70 Proz.[1]); wegen der höheren Meßgenauigkeit und der reineren Bedingungen bei den neuen Untersuchungen wird der erstgenannten Zahl größeres Vertrauen zu schenken sein. Wir hoffen sehr, das Meßintervall in Ar weiter ausdehnen zu können.

An der in Fig. 9 gegebenen Darstellung $\lg p = F(\lg H)$ ist zu prüfen, ob die gemessene Druckabhängigkeit der Höchsttemperatur des positiven Kraters, die sich zunächst in der Helligkeitsabhängigkeit kundgibt, der Clausius-Clapeyronschen Gleichung entspricht, die Kurve also als Dampfdruckkurve aufgefaßt und zur Bestimmung der Sublimations- (bzw. Verdampfungs-) Wärme benutzt werden kann. Wie in der ersten Mitteilung (S. 145) ausgeführt wurde, muß nämlich zwischen den Logarithmen der Dampfdruckwerte p und denen der Gesamthelligkeit H eines schwarzen bzw. „grauen" Strahlers (Kohle) der lineare Zusammenhang

$$\lg p = \frac{\lambda_T}{R_0 \cdot k_T} \lg H + \text{const} = B \lg H + A$$

bestehen, falls die zu den gemessenen Flächenhelligkeiten gehörigen Temperaturen die Clausius-Clapeyronsche Gleichung erfüllen. Dieser Zusammenhang folgt unmittelbar aus der Kombination der Clausius-Clapeyronschen Gleichung

$$\lg p = -\frac{\lambda_T}{R_0 \cdot T} \cdot \lg e + \text{const}$$

mit der Beziehung

$$\lg H = -\frac{k_T}{T} \lg e + \text{const}$$

zwischen Flächenhelligkeit und Temperatur; k_T, das nach einer von Henning[2]) angegebenen Formel zu berechnen ist, zeigt in dem hier in Betracht kommenden Intervall eine Änderung von nur $^1/_2$ Proz., so daß es praktisch, ebenso wie die Sublimations- (bzw. Verdampfungs-) Wärme λ_T als konstant anzusehen ist. Sein Mittelwert in dem genannten Intervall

---

[1]) Mathiesen, l. c., findet einen geringeren Anstieg in dem genannten Intervall, Podszus allerdings eine Steigerung von 1 auf etwa 4 (l. c. 1923).

[2]) F. Henning, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **16**, 1—18, 1919.

Fig. 9. Flächenhelligkeit [Temperatur]—Druck—Kurve.

ist $k_T = 25\,540$. Mit Hilfe der Neigung B der den linearen Zusammenhang darstellenden Geraden ist die Wärmetönung nach der Gleichung

$$B = \frac{\lambda_T}{R_0 k_T}$$

zu berechnen (R_0 = Gaskonstante). Infolge des linearen Zusammenhanges zwischen $\lg H$ und $1/T$ stimmt übrigens die Darstellung $\lg p = F(\lg H)$ mit der üblichen Darstellung der Dampfdruckkurve $\lg p = f(1/T)$ überein, und wir haben zur Orientierung über den Meßbereich auch die $1/T$- und T-Werte unten in die Figur eingetragen; sie entsprechen den gemessenen Helligkeitswerten unter Zugrundelegung des Wertes 4200^0 abs. für die Höchsttemperatur des positiven Kraters bei Atmosphärendruck [1]), die hier nicht neu gemessen wurde. Jedoch sei betont, daß nach dem oben Gesagten zur Berechnung von λ_T die genaue Kenntnis der Temperatur nicht erforderlich ist, was für die Genauigkeit des Wertes sehr günstig ist.

Wir meinen aussagen zu können, daß in dem Druckintervall von 5 Atm. bis etwas unterhalb 1 Atm. die gemessenen Punkte sich gut einer Geraden anschließen. Von da ab bis zu den tiefsten gemessenen Punkten bei etwa 1 mm Hg (in der Figur sind nur die Werte bis $^1/_{16}$ Atm. eingetragen) liegt eine starke systematische Abweichung vor, von der noch die Rede sein wird (§ 8). Die Konstanten der in die Figur eingezeichneten Geraden sind aus allen Meßpunkten für Luft und CO_2 zwischen 0,75 Atm. und 5 Atm. nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt; berechnet man rückwärts mit ihnen die Helligkeitswerte für bestimmte Drucke, so ergeben sich so kleine (nicht systematische) Unterschiede, daß die Annahme des geradlinigen Verlaufs berechtigt erscheint. Die Messungen in N_2 und Ar sind wegen ihrer geringeren Anzahl und daher geringeren Genauigkeit nicht in die Konstantenberechnung der Geraden aufgenommen worden. Sie zeigen etwas größere, aber keine systematischen Abweichungen von den Geraden. Auch bei den tieferen Drucken — in dem „Abweichungsgebiet" — ergibt sich in allen Gasen innerhalb der Meßgenauigkeit der gleiche Verlauf. In der Tabelle 7 sind alle Meßwerte für CO_2 und die rückwärts mit den Konstanten der Geraden berechneten Helligkeitswerte, ferner die aus den beobachteten und berechneten Helligkeitswerten ermittelten Temperaturwerte eingetragen. Die geringen und nicht systematischen Abweichungen in den letzteren (bis zu dem Absatz, wo das

---

[1]) O. Lummer, Grundlagen, Ziele und Grenzen der Leuchttechnik. München 1918; E. Benedict, Ann. d. Phys. **47**, 641, 1915.

Tabelle 7.

p	$H_{beob.}$	$\lg p$	$\lg H_{beob.}$	$\lg H_{ber.}$	$H_{ber.}$	$T_{beob.}$	$T_{ber.}$	$T_{beob.} - T_{ber.}$	$\frac{H_{beob.}}{H_{ber.}}$
5,00	191,9	+0,69897	2,28080	2,27688	189,2	4705	4693	+ 12	—
4,80	188,5	0,68124	2,27531	2,26998	186,2	4691	4683	+ 8	—
4,60	187,1	0,66276	2,27207	2,26254	183,0	4686	4670	+ 16	—
4,40	181,5	0,64345	2,25888	2,25606	180,3	4664	4659	+ 5	—
4,20	180,2	0,62325	2,25575	2,24688	176,6	4658	4641	+ 17	—
4,00	174,4	0,60206	2,24155	2,23849	173,6	4630	4627	+ 3	—
3,80	169,0	0,57978	2,22789	2,22966	169,7	4601	4608	— 7	—
3,60	165,4	0,55630	2,21854	2,22036	166,1	4587	4592	— 5	—
3,40	159,8	0,53148	2,20194	2,20908	161,9	4557	4570	— 13	—
3,00	154,0	0,47712	2,18754	2,18900	154,5	4523	4525	— 2	—
2,60	146,2	0,41497	2,16495	2,16437	146,0	4481	4480	+ 1	—
2,40	143,6	0,38021	2,15715	2,15061	141,4	4466	4454	+ 12	—
2,20	139,2	0,34242	2,14364	2,13564	136,6	4440	4426	+ 14	—
2,00	131,8	0,30103	2,11992	2,11924	131,6	4400	4399	+ 1	—
1,94	128,0	0,28724	2,10721	2,11129	129,3	4379	4387	— 8	—
1,88	126,0	0,27300	2,10037	2,10814	128,3	4365	4380	— 15	—
1,81	126,9	0,25828	2,10332	2,10233	126,6	4372	4371	+ 1	—
1,75	125,0	0,24303	2,09694	2,09627	124,8	4362	4360	+ 2	—
1,69	123,2	0,22724	2,09060	2,09001	123,0	4350	4348	+ 2	—
1,63	120,2	0,21085	2,08245	2,08338	121,2	4334	4336	— 2	—
1,57	120,6	0,19382	2,08171	2,07677	119,3	4332	4325	+ 7	—
1,50	117,7	0,17609	2,07027	2,06975	117,4	4314	4312	+ 2	—
1,44	115,0	0,15761	2,06080	2,06389	115,9	4299	4303	— 4	—
1,38	113,4	0,13830	2,05053	2,05478	113,4	4290	4290	0	—
1,32	110,9	0,11810	2,04436	2,04679	111,4	4276	4279	— 3	—
1,25	109,4	0,09791	2,03902	2,03878	109,3	4267	4266	+ 1	—
1,19	106,1	0,07463	2,02581	2,02950	107,0	4245	4251	— 6	—
1,13	105,5	0,05115	2,02325	2,02171	105,1	4240	4236	+ 4	—
1,06	102,9	0,02633	2,01432	2,01828	102,4	4222	4217	+ 5	—
1,00	100,0	0,00000	2,00000	2,00000	100,0	4200	4200	0	1,00
0,94	97,7	−0,03813	1,98989	1,98490	96,6	4185	4177	+ 8	—
0,88	96,0	0,05799	1,97772	1,97755	95,0	4172	4166	+ 6	1,01
0,81	93,5	0,09018	1,97081	1,96428	92,1	4155	4146	+ 9	—
0,75	91,5	0,02494	1,97142	1,95052	89,2	4141	4125	+ 16	1,02
0,69	90,5	0,16273	1,95665	1,95584	86,3	4134	4104	+ 30	—
0,63	88,4	0,20412	1,94638	1,91914	83,0	4119	4077	+ 42	1,06
0,57	86,8	0,24988	1,93878	1,90102	79,6	4105	4051	+ 54	—
0,50	84,4	0,30103	1,92634	1,88076	76,0	4083	4018	+ 65	1,11
0,44	82,2	0,35902	1,91487	1,85778	72,1	4073	3997	+ 76	—
0,38	80,3	0,42598	1,90472	1,83126	67,8	4068	3968	+100	1,19
0,32	78,8	0,50515	1,89653	1,79990	63,1	4041	3916	+125	—
0,25	76,6	0,60206	1,88423	1,76151	57,7	4029	3862	+167	1,32
0,19	74,9	0,72700	1,87448	1,71292	51,6	4012	3800	+212	—
0,125	72,0	0,90309	1,85733	1,64227	43,9	3991	3715	+276	1,64
0,063	71,0	1,20419	1,85126	1,52302	33,3	3982	3572	+410	2,13

„Abweichungsgebiet“ beginnt) geben wohl das beste Maß für die Anpassung der Messungen an die Clausius-Clapeyronsche Gleichung, auf Grund deren wir nunmehr die nach den zusammen-

gehörigen p- und T-Werten der ersten und achten Reihe gezeichnete Kurve als Dampfdruckkurve des reinen Kohlenstoffs im Temperaturintervall 4140 bis 4700° abs. hinstellen wollen.

§ 7. Die Sublimationswärme (Verdampfungswärme) des Kohlenstoffs. In Tabelle 8 sind die Werte der Richtungskonstanten B eingetragen, wie sie sich unter gesonderter Auswertung der Messungen in den verschiedenen Gasen und in verschiedenen Druckintervallen ergeben. Aus diesen Einzelwerten wurden nach der Beziehung

$$B = \frac{\lambda_T}{R_0 k_T}$$

zunächst die Werte der Sublimations- (bzw. Verdampfungs-) Wärme[1]) für die mittlere Temperatur des Beobachtungsbereichs, 4350° abs., berechnet und aus dieser entsprechend der früheren Mitteilung und den Angaben von K. Fajans[2]) die Werte $\bar{\lambda}_z$ (oberer Wert in der Tabelle) bei Zimmertemperatur. Diese Werte beziehen sich, wie aus den Betrachtungen auf S. 312 und S. 352 hervorgeht, auf Graphit. Die für Diamant geltenden Zahlen (untere Werte von $\bar{\lambda}_z$) sind um 0,2 kcal größer, entsprechend dem Energieunterschied zwischen Graphit und Diamant[3]).

Hierbei wurde der Kohlenstoffdampf als einatomig, der mittlere Wert der Atomwärme des festen Kohlenstoffs zwischen 293° und 4350° abs. mit 5,7 angenommen.

Die Übereinstimmung der einzelnen Werte für die Sublimationswärme in den verschiedenen Gasen ist durchaus befriedigend und bietet wiederum eine Stütze für die Deutung der gemessenen Temperaturkurve als Dampfdruckkurve des reinen Kohlenstoffs[4]). Der einzige stärker

---

[1]) K. Fajans und E. Ryschkewitsch weisen im Anschluß an ihre neuen Untersuchungen (Naturwissensch. **12**, 1924), die den Schmelzpunkt des Graphits bei etwa 3800° abs. festlegen, darauf hin, daß dementsprechend die von uns gemessene Kurve als Dampfdruckkurve des flüssigen Kohlenstoffs aufzufassen und die aus ihr ermittelte Wärmetönung als Verdampfungswärme des flüssigen Kohlenstoffs anzusehen ist. Um die Sublimationswärme zu erhalten, müßte daher noch die jedenfalls nicht sehr große Schmelzwärme hinzuaddiert werden. Auch die Umrechnung auf Zimmertemperatur ändert sich dann etwas. An allen von uns hier und im folgenden angegebenen Daten wäre eine entsprechende Korrektion anzubringen. Auf die Abschätzung dieser Korrektion wollen Fajans und Ryschkewitsch demnächst eingehen.

[2]) ZS. f. Phys. **1**, 110, 1920.

[3]) Herr Prof. Fajans und Herr Dr. Ryschkewitsch haben uns auf diese Umrechnung, die von der in den früheren Mitteilungen vorgenommenen abweicht, aufmerksam gemacht.

[4]) Die Gleichgewichtstemperatur des Kraters ist also bei jedem Druck als eine Konstante des reinen Kohlenstoffs zu betrachten. Die Beobachtung, daß der Zustand des „normalverdampfenden" Kraters, in dem maximale Helligkeit

abweichende Wert von 148,3 kcal, der aus dem engen Druckintervall 0,75 bis 1,25 Atm. gewonnen ist, scheint darauf hinzudeuten, daß man die Hineinbeziehung der Unterdruckwerte vielleicht nicht ganz bis 0,75 Atm. herab ausdehnen dürfte. Eine direkte Unstetigkeit bei Atmosphärendruck kommt aber auch in dieser Darstellung nicht zum Ausdruck. Allgemein zeigt sich eine gewisse systematische Abnahme der λ-Werte mit wachsender oberer Grenze des Druckes (etwa 7 Proz.). Diese Abnahme entspricht zwar dem Sinne nach der theoretisch zu erwartenden Temperaturabhängigkeit der Sublimationswärme, ist aber, da ihre ganze Änderung zwischen Kratertemperatur und Zimmertemperatur nur wenige (etwa drei) Kalorien ausmacht, quantitativ hierdurch nicht zu erklären.

Eine Fehlergrenze für den ermittelten Wert der Sublimationswärme anzugeben, ist schwierig. Der durch die einzelnen Messungen verursachte Fehler ist minimal, im besonderen da, wie oben dargelegt, in die Berechnung kein bestimmter Temperaturwert eingeht. Würde z. B. die Kratertemperatur bei Atmosphärendruck 200° tiefer liegen und sich dadurch das ganze Temperaturintervall, das wir zur Festlegung des k_T-Wertes

erreicht ist, bisweilen in momentanem Wechsel mit dem Schmelzphänomen auftritt, stützt wiederum die Lummersche Angabe (l.c. 1914), daß dieses am reinen Kohlenstoff stattfindet.

Tabelle 8.

Druckintervall von 0,75 Atm. bis	Luft			Kohlensäure			Luft und Kohlensäure			Stickstoff			Argon		
	B	λ_T	$\bar{\lambda}_Z$	B	λ_T	$\bar{\lambda}_Z$	B	λ_T	$\bar{\lambda}_Z$	B	λ_T	$\bar{\lambda}_Z$	B	λ_T	$\bar{\lambda}_Z$
1,25				2,87	145,3	148,1 / 148,3									
2,00	2,71	137,2	140,0 / 140,2	2,70	136,8	139,6 / 139,8				2,73	138,2	141,0 / 141,2	2,66	134,8	137,6 / 137,8
3,20	2,68	135,9	138,7 / 138,9	2,66	134,8	137,6 / 137,8	2,69	136,4	139,2 / 139,4						
5,00				2,52	127,9	130,7 / 130,9	2,56	129,8	132,7 / 132,9						

brauchen, entsprechend verschieben, so würde der k_T-Wert und somit λ_T sich nur um etwa 0,2 Proz. ändern. Dagegen können bisher noch nicht kontrollierbare Einflüsse, die wohl die Abweichungen im Unterdruck (s. § 8) bewirken, vielleicht auch im Überdruck noch eine kleine Rolle spielen und einen Unterschied von etwa 1 Proz. hervorrufen, wie er zwischen den beiden in Luft und Kohlensäure erhaltenen Werten in Zeile 3 besteht. Während wir also auf Grund der Häufung der Messungen den Wert $\bar{\lambda}_z = 139{,}4$ kcal als genauesten hinstellen könnten, würden sich die noch nicht kontrollierbaren Fehlerquellen im Unterdruck in dem Wert $\bar{\lambda}_z = 132{,}9$ kcal am wenigsten geltend machen. Wir geben also die beiden Werte als Grenzwerte an.

Der für die Sublimationswärme des Diamanten gewonnene Wert kann einer Prüfung unterzogen werden, die gleichzeitig auch eine gewisse Entscheidung über den Molekularzustand des Kohlenstoffdampfes über dem bei Atmosphärendruck oder höheren Drucken verdampfenden Krater zuläßt, indem man in die integrierte vollständige Dampfdruckgleichung den theoretisch berechneten Wert für die chemische Konstante einsetzt. Es darf jedoch nicht übersehen werden, daß es sich hier nicht um eine unabhängige Prüfung handelt; sie basiert vielmehr gleichfalls auf der Auffassung, daß die Höchsttemperatur des Kraters die Siede- bzw. Sublimationstemperatur des Kohlenstoffs vorstellt. Nur genügt jetzt die Kenntnis eines einzigen zusammengehörigen Druck-Temperaturwertepaares — als am sichersten festgelegt wird das Wertepaar $p = 1$ Atm., $T = 4200^0$ abs. benutzt —, mit dem man in die vollständige integrierte Dampfdruckgleichung eingeht.

Bei Annahme einatomigen Dampfes ergibt sich entsprechend der ersten Berechnung von Fajans[1]) für Diamant

$$\bar{\lambda}_0 = 140{,}0 \text{ kcal}, \qquad \bar{\lambda}_z = 141{,}4 \text{ kcal}^{2)}.$$

---

[1]) l. c., S. 112.

[2]) Die Berechnung wurde wie früher nach der in Nernsts „Grundlagen des neuen Wärmesatzes“ 1918 gegebenen Gleichung 122

$$\lg p = -\frac{\bar{\lambda}_0}{4{,}571\,T} + 2{,}5 \lg T - \frac{1}{4{,}571}\int_0^T \frac{E_k}{T^2}\,dT + C_1$$

ausgeführt. Der Wert des Integrals über dem Wärmeinhalt des Diamanten ist der Tabelle 6a, S. 208 (Debyesche Funktion) entnommen, wobei $\beta\nu$ für Diamant $= 1860$ gesetzt wurde. Der kleine Unterschied der hier berechneten Werte gegenüber den in der ersten Mitteilung (l. c. S. 153) angegebenen resultiert daher, daß früher mit C_v gerechnet wurde, während nunmehr die erforderliche Umrechnung auf C_p

Für eine Berechnung der Sublimationswärme ($\overline{\lambda}$) des Diamanten unter der Annahme, daß bei 4200° und Atmosphärendruck der Kohlenstoffdampf zweiatomig ist, müssen verschiedene Hypothesen gemacht werden, so daß es sich hier nurmehr um eine Abschätzung handeln kann. Die Berechnung erfolgt [vgl. A. Eucken, Der Nernstsche Wärmesatz, in den „Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften“ **1**, 154, 1922][1]) nach der Gleichung

$$\lg p = \frac{-\overline{\lambda}_0}{4,571\,T} + 2,5\lg T + \frac{1}{4,571}\int\limits_0^T \frac{dT}{T^2}\int\limits_0^T C_r\,dT + \frac{1}{4,571}\int\limits_0^T \frac{E_s}{T^2}\,dT$$
$$- \frac{1}{4,571}\int\limits_0^T \frac{2\,E_k}{T^2}\,dT + C_2,$$

in der C_r die Rotationswärme im Anstiegsgebiet, E_s die Energie der inneren Schwingungen in den Molekülen, die bei höheren Temperaturen zu berücksichtigen ist, E_k den Wärmeinhalt des festen Diamanten bedeuten; C_s und C_k seien die entsprechenden Molekularwärmen. Setzt

---

erfolgte. Ferner ist zu bemerken, daß wie früher zur Berechnung der chemischen Konstanten die Sackur-Tetrodesche Formel

$$C_1 = \lg\left[\frac{(2\pi m)^{3/2}k^{5/2}}{h^3}\right] = C_0 + 1,5\lg M$$

benutzt wurde, bei der die Quantengewichte (g) des Atoms im festen und gasförmigen Zustand willkürlich gleichgesetzt sind. W. Schottky (Phys. ZS. **22**, 1, 1921; desgl. **23**, 9, 1923) hat wohl zuerst darauf hingewiesen, daß strenggenommen zu C_0 noch das Glied $\lg\left[\frac{g_{\text{gasf.}}}{g_{\text{fest}}}\right]$ hinzukommt. So läßt z. B. die Abweichung vom Betrage 0,39 $\sim$ lg 2 zwischen dem von Ladenburg und Minkowski (ZS. f. Phys. **8**, 139, 1921) experimentell gefundenen Wert für C_0 und dem ohne Berücksichtigung der Quantengewichte berechneten C_0-Wert vermuten, daß sich hier das Quantengewicht 2 des Grundzustandes (s-Term) des Na-Atoms im Dampf geltend macht gegenüber dem Quantengewicht 1 im festen Zustand. Wir hoffen, aus optischen Daten Aufschlüsse über das Quantengewicht des Kohlenstoffatoms im Dampfzustand zu gewinnen. Hier würde ein Unterschied von 0,3 in der chemischen Konstanten die Sublimationswärme um etwa 4 Proz. erhöhen. Schließlich sei noch erwähnt, was auch für die Berechnung der Sublimationswärme unter Annahme zweiatomigen Dampfes gilt, daß, wenn nach den angeführten Beobachtungen von Fajans und Ryschkewitsch der Siedepunkt des flüssigen Kohlenstoffs bei Atmosphärendruck erreicht ist, eine diesem Umstand Rechnung tragende Änderung in der Dampfdruckgleichung anzubringen wäre.

[1]) Frühere Darstellungen siehe W. Nernst, Experimentelle und theoretische Grundlagen des neuen Wärmesatzes. Halle 1918, S. 137; ferner A. Langen, ZS. f. Elektrochem. **25**, 25—45, 1919; A. Eucken, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **16**, 369, 1920.

man für C_r die Planck-Einsteinsche Funktion ein, so erhält man, sobald C_r seinen Grenzwert erreicht hat, für das Doppelintegral den Wert

$$-\lg \frac{h^2}{8\pi^2 J k T} = \lg T - \lg \frac{h^2}{8\pi^2 k} + \lg J,$$

wo J das Trägheitsmoment des Kohlenstoffmoleküls bedeutet, und die Dampfdruckgleichung geht in die Form

$$\lg p = -\frac{\overline{\overline{\lambda}}_0}{4{,}571\,T} + 3{,}5 \lg T + \frac{1}{4{,}571}\int_0^T \frac{E_s}{T^2} dT - \frac{1}{4{,}571}\int_0^T \frac{2E_k}{T^2} dT + [C_2]$$

über. Hierin ist die „chemische Konstante" $[C_2]$ durch die Beziehung

$$[C_2] = C_2 - \lg \frac{h^2}{8\pi^2 k} + \lg J$$

$$= -1{,}587 + \frac{3}{2}\lg M + \lg 0{,}396 \,.\, 10^{-38} + \lg J$$

$$= 36{,}815 + \frac{3}{2}\lg M + \lg J,$$

also, außer durch die universellen Konstanten h und k, durch das Molekulargewicht M ($= 24$) und das Trägheitsmoment J des Kohlenstoffmoleküls bestimmt.

Aus $\overline{\overline{\lambda}}_0$ ergibt sich die Sublimationswärme $\overline{\overline{\lambda}}_z$ bei Zimmertemperatur nach der Gleichung

$$\overline{\overline{\lambda}}_z = \overline{\overline{\lambda}}_0 - R_0 T' + E'_r + \frac{7}{2} R_0 T_z + \int_0^{T_z} C_s dT - \int_0^{T_z} 2\,C_k dT,$$

in der T' die Temperatur, bei der die Rotationsfreiheitsgrade des zweiatomigen Dampfes voll ausgebildet sind, E'_r den Gesamtbetrag der Rotationsenergie im Anstiegsgebiet bedeutet. Die Differenz $E'_r - R_0 T'$, ebenso das Glied $\int_0^{T_z} C_s dT$ sind so klein, daß sie bei der Auswertung von λ_z vernachlässigt werden können.

Zur Berechnung des Trägheitsmomentes J, ebenso zur Ermittlung der für die Berechnung der Schwingungsenergie E_s erforderlichen Kernschwingungsfrequenz ν_s ziehen wir das sogenannte „Swan-Spektrum" heran, das mit großer Wahrscheinlichkeit einem Kohlenstoffmolekül zuzuordnen ist[1]). Ein strenger experimenteller Nachweis liegt allerdings nicht vor; auch ist nicht erwiesen, ob das Kohlenstoffmolekül, dem dieses

[1]) A. Reis, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1247, 1913.

Spektrum angehört, zwei- oder mehratomig ist. Einzelne Banden des Swan-Spektrumsystems wurden durch Heurlinger[1]) in der Form

$$\nu = c_0 \pm c_1 m + c_2 m^2$$

dargestellt (ν = Wellenzahl, m = Rotationsquantenzahl) und c_1 zu 3,44 ermittelt. Nach Lenz-Eucken[2]) ergibt sich dann für das Trägheitsmoment der Wert

$$J = \frac{h}{4\pi^2 . 3 . 10^{10} . c_1} = 16{,}2 . 10^{-40}\,\mathrm{g.cm^2}.$$

Zur Abschätzung der Kernschwingungszahl ν_s wurde, da eine Festlegung der Nullinien der Banden noch nicht vorliegt, provisorisch die Darstellung der Wellenzahl der Kanten durch eine quadratische Gleichung

$$\nu_{\mathrm{Kante}} = \mathrm{Const} + n_1(\nu_{s_1} - n_1 b_1) - n_2(\nu_{s_2} - n_2 b_2)$$

versucht[3]); n_1 und n_2 sind die Oszillationsquantenzahlen im Ausgangs- und Endzustand der anharmonischen Kernschwingung, ν_{s_1} und ν_{s_2} die Kernschwingungsfrequenzen (in cm^{-1}, für unendlich kleine Amplitude). Die Darstellung gelingt mit genügender Genauigkeit und Vollständigkeit, wenn man die beobachteten Gruppen[4])

$$\lambda = 6188,\ 5635,\ 5165,\ 4737,\ 4381\ \text{Å}$$

den kleinstmöglichen Quantensprüngen

$$\Delta n = -2,\quad -1,\quad 0,\quad +1,\quad +2,$$

in der angeführten Reihenfolge zuordnet. Wird die Zählung mit $n_1 = n_2 = 0$ begonnen, so ergibt sich $\nu_{s_1} = 1770$; $\nu_{s_2} = 1630\,\mathrm{cm}^{-1}$, also Werte von etwa gleicher Größenordnung. Allerdings ist nicht erwiesen, ob diese Frequenz dem Grundzustand des hypothetischen Kohlenstoffmoleküls entspricht.

Unter Verwendung der mitgeteilten Daten erhält man für die Sublimationswärme des Diamanten bei Annahme zweiatomigen Dampfes den Wert

$$\bar{\bar{\lambda}}_0 = 184{,}2\,\mathrm{kcal} \quad \text{und} \quad \bar{\lambda}_z = 186{,}0^{5)}\,\mathrm{kcal}$$ (auf 1 Mol Dampf bezogen).

---

1) T. Heurlinger, Untersuch. üb. d. Struktur d. Bandenspektra. Lund 1918.

2) W. Lenz, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 634, 1919; A. Eucken, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **16**, 406, 1920.

3) Darstellungsart nach A. Kratzer, Die Gesetzmäßigkeiten der Bandensysteme. Ann. d. Phys. **67**, 127—153, 1922.

4) Nach Watts, siehe Kaysers Handbuch der Spektroskopie **5**, 226. Leipzig 1910.

5) Nach der von Ehrenfest und Trkal, Ann. d. Phys. **65**, 609—628, 1921, abgeleiteten Formel für die chemische Konstante zweiatomiger Gase, die der Möglichkeit äquivalenter Drehorientierungen der Moleküle Rechnung trägt, ergibt sich mit der Symmetriezahl $\sigma_i = 2$ für $\bar{\lambda}_z$ der Wert 180 kcal.

Mit den aus der Neigung der Dampfdruckgeraden erhaltenen Zahlen ($\lambda_T = 136,4$ bzw. $129,8$ kcal) folgen bei Annahme zweiatomigen Dampfes für Zimmertemperatur die Werte

$$\overline{\overline{\lambda}}_z = 148,3 \text{ bzw. } 141,8 \text{ kcal.}$$

Von ihnen weicht der obige Wert stark ab. Dagegen besteht nach dem Besprochenen befriedigende Übereinstimmung zwischen den bei Annahme einatomigen Dampfes aus der Neigung erhaltenen Grenzwerten

$$\underline{\overline{\lambda}_z = 139,4 \text{ bzw. } 132,9 \text{ kcal}}$$

und dem mit Hilfe der chemischen Konstanten berechneten Wert

$$\underline{\overline{\lambda}_z = 141,4 \text{ kcal.}}$$

Die fast völlige Übereinstimmung mit dem ersten Wert möchten wir nur als Zufall hinstellen, im besonderen auch angesichts der verschiedenen eventuell noch anzubringenden Korrektionen (vgl. Anm. 1, S. 342). Doch stützt die Übereinstimmung bis zu einem gewissen Grade die Deutung der konstanten maximalen Kratertemperatur als einer thermodynamischen Gleichgewichtstemperatur, sowie der gemessenen Kurve als Dampfdruckkurve des reinen Kohlenstoffs; gleichzeitig spricht sie für die angenäherte Richtigkeit des Temperaturwertes von 4200° abs. bei Atmosphärendruck und für die Einatomigkeit des Dampfes unter diesen Bedingungen.

Man kann nach dem Gesagten wohl folgern, daß der Wert von 140 kcal unter Offenhaltung einer Korrektionsmöglichkeit von vielleicht $\pm$ 7 Proz. für die Sublimationswärme des Diamanten bei Zimmertemperatur gelten wird. Der von Fajans in seiner ersten Mitteilung und bei späteren Diskussionen[1]) als unterer Grenzwert hingestellte Betrag von 150 kcal fällt noch in das offen zu haltende Intervall; der von uns früher aus Überdruckmessungen erhaltene Wert (155 kcal) weicht nur wenig ab. Bei Annahme einer Siedetemperatur von 4500° abs., wie sie Podszus (l. c. 1923, S. 30) erhält, würde die Sublimationswärme, mit der chemischen Konstanten berechnet, sich nur auf 151 kcal erhöhen; die Dampfdruckkurve würde jedoch entsprechend etwas anders verlaufen. Aus den neuen Beobachtungen von Fajans und Ryschkewitsch an den Kratern des Lichtbogens, der unmittelbar nach dem Schmelzen eines Graphitstabes zwischen den Elektrodenenden entsteht, folgt ein von unseren Ergebnissen nur wenig abweichender Wert[2]); dieser

---

[1]) l. c., S. 113; Ber. d. D. Chem. Ges. **55**, 2829, 1922.

[2]) Nach persönlicher Mitteilung durch die Verfasser, bei Gelegenheit von Diskussionen über das vorliegende Thema, die für uns äußerst wertvoll waren.

Abweichung legen die Verfasser jedoch vorläufig keine wesentliche Bedeutung bei, da die durch die Schmelzversuche gebotene Versuchsanordnung für die exakte Messung der Kraterhelligkeiten nicht günstig war. Von Thiel und Ritter (l. c., S. 151) werden, ganz unter Vorbehalt, zwei ebenfalls kleinere Werte angegeben: der Wert 125 kcal, der nach der „Glühfadenmethode“ ermittelt ist, und der Wert 103 kcal, der durch Kombination eines nach der Glühfadenmethode gewonnenen Wertepaares von Druck und Temperatur mit einem nach der „Lichtbogenmethode“ erhaltenen berechnet wurde. Wenn auch Thiel und Ritter den mitgeteilten Werten noch keine quantitative Bedeutung beimessen, so möchten wir doch nicht unerwähnt lassen, daß die Kombination der beiden bei 4200 bzw. 2415° liegenden Wertepaare zu einem kleineren Wert der Sublimationswärme, als dem von uns erhaltenen, führen müßte, falls bei 2400° der Kohlenstoffdampf zwei- oder mehratomig wäre[1]). Der Grund für die Abweichung der Thiel-Ritterschen nach der Lichtbogenmethode gewonnenen Druck-Temperaturkurve von der unserigen (l. c., S. 148) ist vermutlich in dem oben (§ 5) bezüglich der Helligkeitsmessungen Gesagten zu suchen; ein Unterschied der Kratertemperaturen im Argon gegenüber denen in Luft, wie Thiel ihn beobachtet, wurde bei uns nie festgestellt; er mag sich wohl auch nur zeigen, wenn nicht die Maximaltemperaturen bei „Normalbelastung“ gemessen werden.

Während die Abweichungen der bisher mitgeteilten Werte sich bis zu gewissem Grade aus den Versuchsbedingungen gemäß der von den verschiedenen Experimentatoren selbst gemachten Angaben verstehen lassen, sind wir vorläufig nicht in der Lage, den großen Unterschied der Ergebnisse von Wertenstein und Jedrzjewski[2]) zu klären. Diese Forscher legen durch Versuche an Kohlefäden im Bereich 2800 bis 3500° abs. die Dampfdruckkurve nach der Knudsen-Langmuirschen Methode fest und bestimmen aus ihr die Sublimationswärme zu 216 kcal[3]).

---

[1]) Hierin liegt kein Widerspruch gegen den oben errechneten höheren Wert von 186 kcal. Denn bei dieser Rechnung wurde ja nur die Annahme gemacht, daß der Kohlenstoffdampf bei 4200° und 1 Atm. zweiatomig ist; die oben besprochenen Resultate führten dagegen zu dem Schluß, daß er unter diesen Bedingungen einatomig ist. Wenn er aber bei tieferen Temperaturen und Drucken in der Tat zweiatomig sein sollte, so müßte, aus thermodynamischen Gründen, die Dampfdruckkurve hier flacher verlaufen, der Wert der Sublimationswärme für 1 Mol zweiatomigen Dampfes unter diesen Umständen also kleiner sein, als der Wert für den einatomigen Dampf bei den höheren Druck- und Temperaturwerten; siehe auch S. 351.

[2]) l. c. 1923.

[3]) Zu einem hiermit übereinstimmenden Wert gelangte im übrigen van Laar, Rec. trav. chim. 1920, jedoch auf Grund einer Reihe von Voraussetzungen,

Zurzeit wird an einer rein energetischen Methode, ebenfalls an Kohlefäden, zur Bestimmung der Sublimationswärme gearbeitet, aus der wir uns eine Klärung versprechen.

Fajans hat in der oben zitierten Mitteilung (Ber. 1922) die Energie verschiedener Kohlenstoffbindungen bereits mit Hilfe des von ihm als untere Grenze für die Sublimationswärme ($2y'$) des Kohlenstoffs angegebenen Wertes von 150 kcal berechnet; eine Umrechnung auf Grund des Resultates der vorliegenden Arbeit, $2y' = 140$ kcal $\pm$ 7 Proz., erübrigt sich also.

Nur auf folgendes sei hingewiesen: Rechnet man mit dem Wert

$$z - 2y = 96 \text{ kcal}$$

(z = Verbrennungswärme bei Verbindung des einatomigen Kohlenstoffdampfes mit molekularem Sauerstoff) und mit dem Wert $D_{H_2} = 65$ kcal für die Dissoziationswärme des H_2, so folgen mit $2y' = 140$ kcal die Werte

$$y = 69 \text{ kcal} \quad \text{und} \quad x = 70 \text{ kcal}$$

für die Energie der C—C- bzw. der C—H-Bindung in den gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen. (Der Wert 65 kcal für D_{H_2} folgt aus dem zu 81,3 gemessenen Wert, nach J. Franck, P. Knipping und Th. Krüger, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 729, 1919, wenn man die durch die Korrektion der Resonanzspannung des He, J. Franck, ZS. f. Phys. **11**, 55, 1922, notwendig gewordene Änderung anbringt.) Infolge der großen Unsicherheit, die auch dem D_{H_2}-Wert noch anhaftet — nach neuen Untersuchungen von K. Wohl, ZS. f. Elektroch. **30**, 36—46, 1924 ergibt sich D_{H_2} zu rund 90 kcal —, darf diese fast völlige Übereinstimmung wohl noch nicht als ein gesichertes Resultat angesehen werden. Jedenfalls aber wird nach diesen Ergebnissen der Energieunterschied der beiden Bindungen nur gering sein.

A. v. Weinberg (Ber. d. D. Chem. Ges. **52**, 1501, 1919) baut eine Berechnung der C—C-Bindung auf die Hypothese der Gleichheit der C—H und der C—C-Bindung auf und kommt, entsprechend, zu einem Wert, der dem hier ermittelten naheliegt.

§ 8. Diskussion abweichender Ergebnisse im Unterdruck. Für das starke systematische Abbiegen der Druck-Temperaturkurve von der Dampfdruckkurve im Unterdruck unterhalb etwa 0,8 Atm., wie es aus der Darstellung in Fig. 9 und den Werten der Tabelle 7 hervorgeht, konnten wir bisher noch keine experimentell erwiesene Deutung geben, wodurch die Sicherheit der Ergebnisse im Überdruck selbstredend etwas herabgesetzt wird.

Der Sinn der Abweichung — zu hohe Temperatur bzw. Helligkeit bei bestimmtem Druck gegenüber den aus der verlängerten $\lg p - 1/T$-Geraden extrapolierten Werten — entspricht dem in der Einleitung erwähnten Unterschied, der sich für die Neigung der Geraden bei gesonderter Darstellung der früheren Über- und Unterdruckmessungen ergab; man sieht also, daß die frühere Zusammenfassung dieser Messungen nicht

---

die jedenfalls noch nicht experimentell gesichert sind. Die von J. O. Griffith, Nature **112**, 589, 1923 (vorläufig) mitgeteilten, nach der Lichtbogenmethode gewonnenen Druck-Temperaturwerte, die sich bis zu 80 Atm. erstrecken, fügen sich nicht in eine Dampfdruckkurve.

berechtigt war, und daß wir bisher mit Sicherheit nur den zwischen 5 und etwa 0,8 Atm. verlaufenden Teil der Kurve zur Angabe der Dampfdruckwerte des Kohlenstoffs heranziehen können.

Da die Abweichung in allen Gasen, auch im Argon, etwa die gleiche ist, wird sie jedenfalls nicht auf chemische Einflüsse zurückzuführen sein. Ferner spricht der Sinn der Abweichung von dem Verlauf der bei höheren Drucken gewonnenen Dampfdruckkurve, die wir nach den Erörterungen auf S. 348 als Dampfdruckkurve des einatomigen Dampfes ansehen, gegen die Möglichkeit, die Druck-Temperaturkurve im Abweichungsgebiet als eine normal verlaufende Dissoziationslinie in einem Bereich erst teilweiser Dissoziation, z. B. eines zweiatomigen Kohlenstoffdampfes aufzufassen. Denn da man wohl annehmen kann, daß in dem Gebiet teilweiser Dissoziation die Partialdrucke durch die bis in dieses Gebiet verlängerten Dampfdruckkurven des ein- bzw. zweiatomigen Dampfes gegeben sein werden, so folgt selbstverständlich für den Gesamtdruck bei bestimmter Temperatur, der ja gemessen wird, ein höherer Wert als der durch die Kurve des einatomigen ebenso die des zweiatomigen Dampfes bestimmte. Oder anders ausgedrückt: Die Temperatur, bei der, bei einem bestimmten vorgeschriebenen Gesamtdruck, der nur teilweise dissoziierte Dampf mit der festen Phase im Gleichgewicht sein würde, wird kleiner sein als die Temperaturen, bei denen der Partialdruck des ein- bzw. zweiatomigen Dampfes den vorgeschriebenen Wert erreicht. Im Gebiet teilweiser Dissoziation wird also die $\lg p - 1/T$-Kurve konvex zur $1/T$-Achse verlaufen, nicht konkav, wie bei unseren Messungen und schließlich in die $\lg p - 1/T$-Gerade für zweiatomigen Dampf übergehen, die dann eine geringere Neigung (Sublimationswärme) als die Gerade für einatomigen Dampf haben muß.

Dagegen halten wir es, allerdings vorläufig erst auf Grund qualitativer Beobachtungen, für möglich, daß wenigstens ein Teil der Abweichung auf eine Änderung des Absorptionsvermögens der Kraterobefläche bei abnehmendem Druck zurückzuführen ist. Während nämlich die Stirnfläche der Kohle nach dem Erlöschen des Bogens bei Atmosphärendruck oder geringem Unterdruck meist metallisch grau ist und deutlichen Graphitglanz zeigt, entsprechend der bekannten aus verschiedenen Erscheinungen gefolgerten Umwandlung der Kohle in Graphit, ist sie bei niedrigen Drucken bisweilen samtartig schwarz, stumpf und etwas ausgehöhlt. Dieser Unterschied ist sehr deutlich aus Fig. 10 zu erkennen, welche zwei bei verschiedenem Druck gebrannte Kohlen (A: 0,05 Atm. bzw. B: 0,49 Atm.) in zwei verschiedenen Stellungen (a und b) zeigt.

Die Stirnfläche der Kohle *A* (Fig. 10a) ist wesentlich dunkler und stumpfer als die Stirnfläche von *B*. Der Vergleich des geradezu „silberglänzenden“ Graphitringes in *A*, Fig. 10b, der sich um das glühende Ende der Kohle ausbildet, mit dem nichtgraphitierten unteren Teil des

0,05 Atm. 0,49 Atm.

A *a* *B*

A *b* *B*

Fig. 10. Vergrößerung: 3,1-fach.

Stabes [Absorptionsvermögen des Graphits etwa 60 Proz.[1]), Absorptionsvermögen der Bogenlampenkohle etwa 85 Proz.][2]), gibt in der Reproduktion ein gewisses Maß für die Verschiedenheit im Reflexionsvermögen der beiden Stirnflächen.

Sowohl an diesem Ringe, wie auch besonders groß und gut ausgebildet an den in N_2 bei Atmosphärendruck gebrannten Kohlen in Fig. 2 (S. 316), sind die kristallinischen und kugeligen Gebilde zu beobachten, die die Umwandlung in Graphit dokumentieren. Es sind dies zweifellos die gleichen Gebilde, wie sie in einer früheren Arbeit von E. Ryschkewitsch (ZS. f. Elektrochem. **27**, 57, 1921), neuerdings von K. Fajans und E. Ryschkewitsch (l. c. 1924), andererseits auch von A. Thiel und F. Ritter (ZS. f. anorg. Chem. **132**, 153, 1923) beschrieben und abgebildet sind. In diesen Mitteilungen wird auch näher auf

1) H. v. Wartenberg, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 105, 1910.
2) H. Senftleben und E. Benedict, Ann. d. Phys. **54**, 65—78, 1917.

die Frage, ob es Sublimations- oder Erstarrungsprodukte sind, eingegangen. Der Beweis dafür, daß das Erkaltungsprodukt der Kraterfläche, wenn sie das von Lummer beobachtete Schmelzphänomen gezeigt hat, Graphit ist, wird ausführlich in der Lummerschen Broschüre (1914) erbracht. Vielleicht kann man in dem Umstand, daß die Stirnfläche der Kohle, wenn sie aus dem „normalverdampfenden" Zustande erkaltet, eine durchaus ähnliche Struktur zeigt wie beim Erkalten nach dem Lummerschen Phänomen, eine Stütze für die Fajans-Ryschkewitsch-Auffassung erblicken, daß auch im ersteren Falle die Kohle von einer dünnen Flüssigkeitsschicht bedeckt ist.

Aus der letzten Spalte von Tabelle 7, in welche unterhalb von 1 Atm. die Quotienten aus den gemessenen und den aus der verlängerten $\lg p - \lg H$-Geraden extrapolierten Werten der Helligkeit eingetragen sind, geht hervor, daß das Abbiegen dieser Geraden nahe bis $^1/_{16}$ Atm. durch eine Änderung im Reflexions- bzw. Absorptionsvermögen verursacht sein könnte. Hier würde, von dem Wert 0,55 (s. S. 312, Anm.) bei Atmosphärendruck ausgehend, der Grenzwert 1 des Absorptionsvermögens erreicht sein.

Es soll jedoch durchaus nicht hiermit behauptet werden, daß die Abweichung, wenn überhaupt eine Änderung im Reflexionsvermögen eine Rolle spielt, im Gebiet bis $^1/_{16}$ Atm. vollkommen hierauf zurückzuführen ist. Im besonderen bleibt zu untersuchen, ob die Unterschiede im Reflexionsvermögen auch im Glühzustande vorliegen; diese Untersuchungen sind im Gange.

Bei Drucken unterhalb $^1/_{16}$ Atm. müssen unbedingt noch andere Ursachen für das Abbiegen vorliegen. In § 6 (s. S. 337) wurde bereits besprochen, daß in diesem Druckgebiet bisher weder der Beweis für ein thermodynamisches Gleichgewicht noch für reine Temperaturstrahlung des Kraters erbracht werden konnte. Wir haben daher die Helligkeitswerte in diesem Gebiete auch nicht in die Dampfdruckkurve aufgenommen; zur Orientierung sind sie jedoch in Tabelle 6 verzeichnet.

Als weitere, wohl wahrscheinlichste Erklärungsmöglichkeit für die Abweichung im Unterdruck kommen Überhitzungserscheinungen in Betracht. In erster Linie ist hierbei an eine gewöhnliche Überhitzung in der festen Phase zu denken, wie sie häufig, im besonderen bei schwerflüchtigen Stoffen [1]) und im Unterdruck beobachtet wird.

Die Größe der Abweichung und ihr Zusammenhang mit der dem Krater zugeführten Energie (Stromstärke) lassen auch an Überhitzungserscheinungen in der Dampfphase denken, wie sie an, allerdings relativ komplizierten, organischen Verbindungen, die beim Übergang in die

[1]) O. v. Braune, ZS. f. anorg. Chem. **111**, 109, 1920.

*

Dampfphase dissoziieren, beobachtet wurden. Diese Deutung könnte natürlich nur in Frage kommen, falls bei den niedrigeren Druck-Temperaturwerten des Abweichungsgebietes erst teilweise Dissoziation eines mehratomigen Kohlenstoffdampfes vorliegt, und der Dissoziationsgrad mit wachsender Temperatur trotz zunehmenden Druckes derart ansteigt [1]), daß etwa bei Atm-Druck Einatomigkeit erreicht wird.

Die Überhitzungserscheinungen in der Dampfphase, die im besonderen von Ramsay und Young [2]) beobachtet wurden, dokumentieren sich darin, daß die statische, d. h. bei vorgegebener Temperatur ermittelte Dampfdruckkurve der betreffenden Substanz wesentlich höher bezüglich der Druckwerte verläuft als die dynamische, d. h. bei vorgegebenem Druck aufgenommene Kurve.

Die Erscheinnng wird von Bancroft (Journ. phys. chem. **3**, 72, 1899) und C. van Rossem (ZS. f. phys. Chem. **62**, 257—283, 1908) darauf zurückgeführt, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit der betreffenden Stoffe zu mehratomigem Dampf sehr groß ist im Verhältnis zur Dissoziationsgeschwindigkeit des Dampfes. Im Grenzfall wird der Dampf sich schon wieder kondensieren, bevor überhaupt eine Dissoziation eintreten konnte; das Gleichgewicht wird längs der Partialdruckkurve (Sublimationskurve) des mehratomigen, undissoziierten Dampfes verlaufen, d. h. die Druckwerte werden niedriger liegen als in der Gleichgewichtsdissoziationskurve, die sich bei einer statischen Methode mit der Zeit — es kann dies viele Stunden dauern — ausbilden würde.

Ist die Dissoziationsgeschwindigkeit nicht so extrem klein, so werden die dynamisch bestimmten Werte jedenfalls zwischen den beiden Gleichgewichtskurven liegen, jedoch immer so, daß zu einer bestimmten Temperatur ein zu niedriger Druckwert gehört. Oder anders ausgedrückt: Bei vorgegebenem Druck kann sich eine höhere Temperatur — in Überhitzung — einstellen, als es bei dem statischen Dissoziationsgleichgewicht möglich wäre.

Bei unseren Messungen am Krater liegt nun eine dynamische Bestimmungsmethode vor. Nimmt man bei tiefen Temperaturen und Drucken — allerdings in einem Intervall, das außerhalb der hier angestellten Beobachtungen liegt — zwei- oder mehratomigen Dampf an, und sind die Verhältnisse so, wie oben geschildert, so könnte sich zufolge zu kleiner Dissoziationsgeschwindigkeit bei jedem vorgegebenen Druck eine Temperatur T'' einstellen, die höher ist als die Temperatur T bei statischem Dissoziationsgleichgewicht und auch höher sein kann, als die zu diesem Druck nach der Partialdruckkurve des einatomigen Dampfes gehörige Temperatur. Das entspräche dem Sinne der beobachteten Abweichung (vgl. S. 350). Der Extremfall der Sublimation zu völlig undissoziiertem Dampf liegt hier selbstredend nicht vor; sonst müßte die Abweichungskurve wiederum geradlinig, aber unter geringerer Neigung wie die für einatomigen Dampf erhaltene verlaufen, entsprechend den Überlegungen von S. 351. Der Vorgang kann vielmehr etwa folgender sein (vgl. das Beispiel des Chloralhydrats bei Bancroft und van Rossem): Bei geringen Drucken, bei denen die Verdampfung ungestört und daher schnell vor sich geht, wird die Überhitzung, d. h. die Abweichung $T' - T$ besonders groß sein; bei höheren Drucken werden zugleich mit der Ver-

[1]) Es kann dies, auch bei Annahme eines plausiblen Wertes für die Dissoziationswärme, nicht geprüft werden, da, wie aus dem Folgenden hervorgeht, jedenfalls keine normal verlaufende Dissoziationskurve zur Verfügung steht.

[2]) Ramsay und Young, Phil. Trans., S. 71, 1886.

langsamung der Verdampfungsgeschwindigkeit die Temperaturunterschiede $T' - T$, d. h. die Überhitzung immer geringer, bis sie schließlich wegfällt und die Temperaturwerte in die der statischen Dissoziationskurve bzw. in die der normalen Dampfdruckkurve für einatomigen Dampf übergehen.

Für die dargelegte Deutung der Abweichungskurve spricht vielleicht die in § 6 (S. 334) diskutierte Beobachtung, daß sich bei niedrigen Drucken, bei einem bestimmten Druckwert, die Temperatur (Helligkeit) des auch bereits voll ausgebildeten Kraters durch Steigerung der Stromstärke (Energie), also wohl weitere Beschleunigung der in diesem Druckgebiet an sich schon großen Verdampfungsgeschwindigkeit, noch ziemlich stark erhöhen läßt und erst bei sehr hohen Strömen konstant wird; sie sind um so höher, je niedriger der Druck. Bei höheren Drucken und Temperaturen, außerhalb des Abweichungsgebietes, tritt dagegen die maximale Temperatur schon bei relativ kleinen Strömen auf; Erhöhung der Stromstärke bewirkt hier nur schnellere Verdampfung, ohne die Begleiterscheinung der Überhitzung.

In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß auch die von Fajans und Ryschkewitsch (l. c. 1924) im Anschluß an die Schmelzversuche an Graphit nach der „Lichtbogenmethode“ aufgenommene Dampfdruckkurve des Kohlenstoffs, die bei höheren Drucken der unseren durchaus ähnlich verläuft, im Unterdruck eine entsprechende Abweichung von der Geradlinigkeit zeigt; allerdings tritt diese erst bei etwa 0,15 Atm. auf. Der Umstand, daß die speziellen Versuchsbedingungen auf die Abweichung von Einfluß zu sein scheinen, stützt vielleicht die Annahme von Überhitzungserscheinungen. Wie dem auch sei, macht es diese Abweichung bisher leider unmöglich, die Richtungsänderung beim Übergang aus der Sublimationskurve in die Dampfdruckkurve des flüssigen Kohlenstoffs festzustellen, die nach den Resultaten von Fajans und Ryschkewitsch in dem hier untersuchten Gebiete liegen müßte, aber zufolge der Kleinheit der Schmelzwärme so gering wäre, daß sie durch die beschriebene Abweichung durchaus überdeckt wird.

Zusammenfassung.

I. Die Flächenhelligkeit und somit die Temperatur des positiven Kraters der Reinkohle erreicht oberhalb einer gewissen „Normalbelastung“ einen Maximalwert und behält diesen bei weiterer Belastungssteigerung bei; bei Atmosphärendruck wird diese Konstanz im Belastungsbereich 0,3 bis 2,1 Amp./mm^2 beobachtet. Verschiedene Sorten reiner Kohle erreichen dieselbe Höchsttemperatur.

Die Höchsttemperatur des Kraters hat in freier Luft, im geschlossenen luftgefüllten Kessel, in Kohlensäure von 98 Proz., in fast sauerstofffreiem Stickstoff und in Argon von etwa 99,5 Proz. den gleichen Wert.

Die Ionisationsverhältnisse im Bogen, aus den Charakteristiken ermittelt, sind in den untersuchten Gasen trotz Anwendung von Reinkohle

zum Teil sehr verschieden. Der größte Unterschied, im Betrage von etwa 50 Proz. im Anodenfall, besteht zwischen Luft und Argon.

Auch die negative Kohle kann die Höchsttemperatur des positiven Kraters erreichen, aber keine höhere.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Gleichgewichtstemperatur des Kraters von den chemischen und elektrischen Vorgängen im Bogen unabhängig ist. Das Temperaturgleichgewicht am Krater wird also jedenfalls nicht durch diese Vorgänge bestimmt sein, sondern ist mit großer Wahrscheinlichkeit (entsprechend der Lummerschen Auffassung) als ein thermodynamisches Gleichgewicht, das Verdampfungsgleichgewicht des Kohlenstoffs, anzusehen.

II. Das Eintreten einer Gleichgewichtstemperatur am Krater wird in den genannten Gasen im Druckintervall von 0,06 bis 5,0 Atm. (CO_2), von 0,06 bis 3,2 Atm. (Luft) und von 0,06 bis 2,0 Atm. (N_2 und Ar) nachgewiesen; die „Normalbelastung" wächst dabei mit abnehmendem Druck.

Zusammenhängende Messungen der Gleichgewichtstemperatur, in Über- und Unterdruck im Intervall von 5 bis 0,06 Atm. und in kleinen Druckstufen ($^1/_{16}$ bis $^1/_5$ Atm.) ausgeführt, ergeben in den vier untersuchten Gasen innerhalb der Meßgenauigkeit identische Druck-Temperaturkurven.

Im Intervall von 5 bis 0,8 Atm. sind diese Kurven durch die Clausius-Clapeyronsche Gleichung darstellbar, und daher (in Bestätigung früherer, vorläufiger Ergebnisse von K. Fajans sowie von H. Kohn) als Dampfdruckkurven des Kohlenstoffs anzusehen. Sie ergeben als wahrscheinlichsten Wert für die Sublimationswärme des Graphits (bei Zimmertemperatur)

$$\underline{\lambda_z = 139{,}2 \text{ kcal},}$$

für Diamant

$$\underline{\lambda_z = 139{,}4 \text{ kcal};}$$

diese Werte könnten, aus angeführten Gründen, eventuell noch um 7 Proz. zu erhöhen oder zu erniedrigen sein. Mit diesen Werten stimmt der mit Hilfe der theoretischen chemischen Konstanten berechnete Wert bestens überein, und zwar unter Annahme einatomigen Dampfes ($\lambda_{\text{einatomig}} = 141{,}4$, dagegen $\lambda_{\text{zweiatomig}} = 186{,}0$ kcal).

Unterhalb 0,8 Atm. ist die Darstellung der gemessenen Druck-Temperaturwerte durch die Clausius-Clapeyronsche Gleichung nicht mehr möglich; als Deutungsmöglichkeiten für diesen Verlauf kommen Überhitzungserscheinungen in Betracht, eventuell auch eine Änderung im Reflexionsvermögen der Kohle.

Herrn Geheimrat Lummer, der uns in stetem Interesse für die Fortführung der Lichtbogenversuche seine Apparatur freundlicherweise zur Verfügung stellte, möchten wir hierfür unseren herzlichen Dank sagen. Ebenso sind wir Herrn Prof. Eucken für verschiedene wertvolle Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Die erforderlichen neuen Apparate wurden uns durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und die Helmholtz-Gesellschaft zur Verfügung gestellt.

Das gesamte Kohlenmaterial erhielten wir durch die Rütgers-Werke, Abt. Planiawerke, das verwendete Argon von der Linde-Gesellschaft durch liebenswürdige Vermittlung von Herrn Dr. Pollitzer.

Für diese Unterstützungen, die uns die Durchführung der Versuche ermöglichten, möchten wir auch hier unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1924.

Studien zur Berührungselektrizität: Über den Sprudeleffekt an flüssigen Metallen.

Von **Alfred Coehn** und **Emil Duhme** in Göttingen.

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juli 1924.)

1. Die Untersuchungen zur Klärung des Mechanismus der Berührungselektrizität [1]) haben Resultate von einer eigenartigen Bedeutung ergeben für den Fall der Aufladung von Gasen gegen Flüssigkeiten. Die Erscheinung ist zuerst von P. Lenard [2]) als „Wasserfallelektrizität" untersucht worden, später von anderen, besonders eingehend von Coehn und Mozer [3]) in der Form des „Sprudeleffekts". Aus den dabei gefundenen Tatsachen sei hervorgehoben, daß Sinn und Größe der Aufladung von durch Flüssigkeiten hindurchgeperlten Gasen sich unabhängig erweisen von der chemischen Natur des Gases. Lenard [4]) schließt daraus und aus einer Reihe anderer Tatsachen, daß die elektrische Doppelschicht, welche beim Austritt des Gases aus der Flüssigkeitsoberfläche zur Trennung gelangt — so daß das entweichende Gas den einen, die zurückbleibende Flüssigkeit den anderen Ladungssinn aufweist —, nicht einer Berührungselektrizität Gas/Flüssigkeit zuzuschreiben ist, sondern daß beide Teile der Doppelschicht in der Flüssigkeitsoberfläche liegen. Und zwar ist regelmäßig bei reinen elektrolytfreien Flüssigkeiten die positive Ladung dem Flüssigkeitsinnern zugewendet, die negative nach außen gerichtet. Lenard gibt eine Begründung für diesen Befund und für den weiteren, daß durch die Anwesenheit von Elektrolyten die ursprüngliche Ladung nicht nur neutralisiert, sondern von bestimmter, von der Wanderungsgeschwindigkeit des Kations abhängiger Konzentration zur Umkehr des Vorzeichens gebracht wird.

---

[1]) Vgl. A. Coehn, Kontaktpotential in „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften" I. Berlin, J. Springer, 1922.

[2]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **46**, 584, 1892.

[3]) Ann. d. Phys. **43**, 1048, 1913.

[4]) Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. 1914, Nr. 27, 28, 29. Ann. d. Phys. **47**, 463, 1915.

Wir besitzen also nach dieser Auffassung in dem Studium des Wasserfalleffekts und seiner Umkehr, des Sprudeleffekts, ein Mittel zur Erkenntnis der Oberflächenbeschaffenheit von Flüssigkeiten. Der heuristische Wert der von Lenard entwickelten Vorstellungen über die Anordnung der Moleküle und der elektrischen Ladungen in den äußersten Schichten reiner und elektrolythaltiger Flüssigkeiten hat zur Deutung bekannter, aber bisher nicht beachteter und auch zur Auffindung neuer Tatsachen geführt [1]).

Es drängt sich die Frage auf, ob die gewonnenen Vorstellungen auf metallische Flüssigkeiten übertragbar sind und ob so die Probleme, welche der metallische Zustand bietet, von hier aus eine Förderung erfahren können, indem man auf demselben Wege, der zu Schlüssen über die Anordnung der Ladungen in der Oberfläche dielektrischer und elektrolytisch leitender Flüssigkeiten geführt hat, zu Angaben über die Anordnung der Ladungen in den Grenzschichten flüssiger Metalle gelangt.

Das bisher vorliegende Versuchsmaterial erscheint dazu nicht geeignet. Zwar hat Lenard selbst bereits in seiner ersten Arbeit über den Wasserfalleffekt das Vorhandensein des analogen Effekts auch beim Quecksilber beschrieben, und A. Becker [2]) hat ausführliche Untersuchungen daran angeknüpft, denen weitere von de Broglie [3]) folgten. Aber während für wässerige Lösungen die von verschiedenen Beobachtern verwendeten Methoden zu übereinstimmenden bzw. vergleichbaren Resultaten geführt hatten, haben hier die gleichen Methoden von verschiedenen Beobachtern abweichende Ergebnisse geliefert, nicht nur bezüglich der Größe, sondern auch bezüglich des Vorzeichens der erhaltenen Ladung. Becker findet starke Abhängigkeit von der Natur des Gases, durch welches das Quecksilber fällt und von der Natur der Substanz, auf die es auftrifft, und de Broglie kommt zu dem Ergebnis, daß die Ladungserscheinungen beim Sprudeln von Gasen durch Quecksilber nur der Anwesenheit von Verunreinigungen zuzuschreiben sind, und behauptet, daß bei ganz reinem und trockenem Quecksilber der Effekt überhaupt nicht vorhanden ist. Im Anschluß an Untersuchungen über die elektrischen Erscheinungen beim Zerfall des Ammoniumamalgams [4]) hat Gertrud Aronheim [5]) Versuche über den Sprudeleffekt angestellt und hat dabei

[1]) A. Coehn und H. Neumann, ZS. f. Phys. **20**, 54, 68, 1923. A. Coehn, ZS. f. Elektrochem. **29**, 306, 1923.

[2]) A. Becker, Ann. d. Phys. **29**, 909, 1909.

[3]) de Broglie, C. R. **145**, 172, 1907.

[4]) A. Coehn, Gött. Nachr. 1906, S. 100, 106. ZS. f. Elektrochem. **12**, 609, 1906.

[5]) G. Aronheim, ZS. f. phys. Chem. **97**, 96, 1920.

den Ammoniumeffekt als einen Sprudeleffekt erkannt. Im Gegensatz zu de Broglie nimmt sie den Effekt bei Quecksilber und Amalgamen als sicher vorhanden an.

Die vorliegende Arbeit stellt sich die Aufgabe, Sinn und Größe der Aufladungen beim Durchtritt von Gasen durch weitgehend gereinigtes Quecksilber und durch Amalgame von bestimmtem Gehalt zu untersuchen, die dabei in Betracht kommenden Fehlerquellen aufzufinden und nach Möglichkeit zu eliminieren und damit ein gesichertes Material für diesen Fall der Berührungselektrizität zu geben, der, wie bemerkt, ein besonderes Interesse bietet durch die Möglichkeit, Schlüsse auf die Oberflächenbeschaffenheit flüssiger Metalle zu ziehen[1]).

2. Die Untersuchung der Berührungselektrizität von Quecksilber gegen Dielektrika[2]) hat gezeigt, daß geringe Spuren von Verunreinigungen von großem Einfluß sind. Die im Hochvakuum stets positive Ladung reinen Quecksilbers gegen Glas wird z. B. durch einen Gehalt von 10^{-5} Proz. Natrium zur Umkehr des Ladungssinnes gebracht. Für den vorliegenden Fall zeigte es sich bald, daß die Empfindlichkeit noch weit größer war. Es durfte daher für die Untersuchung des Sprudeleffekts nur besonders sorgfältig gereinigtes Quecksilber verwendet werden. Als sehr wirksam und ohne größere Verluste an Quecksilber zum Ziel führend erwies sich eine an anderer Stelle beschriebene Methode zur Darstellung größerer Mengen reinsten Quecksilbers.

Mit dem gereinigten Quecksilber wurde der Sprudeleffekt in folgender Anordnung untersucht (Fig. 1).

In eine auf Bernstein isoliert aufgestellte, mit Quecksilber gefüllte Nickelschale *a* von 7 cm Durchmesser taucht eine zweimal rechtwinklig umgebogene Glaskapillare *b* mit aufgeschmolzenem Platinplättchen, das mit feiner Öffnung versehen ist. Die Kapillare mit einer lichten Weite von 0,05 mm bewirkt bei konstantem Druck ein gleichmäßiges Ausströmen des Gases, und das Platinplättchen verhindert (im Gegensatz zu einem zu feiner Spitze ausgezogenen Glasrohr) Eindringen und Spritzen des Quecksilbers. Das „Gaszuleitungsrohr", die Kapillare mit Platinplättchen, ist durch Bernsteinisolation an einem Kathetometer *c* befestigt, so daß es möglich ist, die Tiefe der Ausströmungsöffnung während des Versuches zu verändern. Glaskapillaren mit angesetztem Schliff und verschiedenen Öffnungen von 0,1 bis 0,75 mm in den Platinplättchen

---

[1]) Vgl. dazu die Dissertation von E. Duhme, Göttingen 1922.

[2]) A. Coehn und A. Lotz, ZS. f. Phys. **5**, 242, 1921; A. Curs, Dissertation Göttingen, 1923.

können mit Hilfe eines an der Bernsteinisolation angesetzten Glaskonus ausgewechselt werden. Über der Nickelschale ist in 15 cm Abstand eine aus mehreren übereinandergelegten Maschendrahtnetzen aus Platin bestehende Meßvorrichtung *d* für die Gasladung angebracht. Diese und die Nickelschale können mit einem Kommutator *e* abwechselnd an Erde oder das Quadrantelektrometer *f* gelegt werden, das bei allen Versuchen so geschaltet ist, daß 1 cm der Skala bei einem Nadelpotential von 20 Volt 0,1 Volt entspricht. Sämtliche Zuleitungsdrähte, Versuchsanordnung und Elektrometer sind durch geerdete Drahtkäfige oder Messingrohre *g* gegen

Fig. 1.

äußere Störungen elektrostatisch geschützt und mit polierten Naturbernsteinstückchen isoliert. An das ganze System kann mit Hilfe eines Umschalters *h* eine bekannte Spannung *i* zur Prüfung der Isolation und ein Gerdien-Kondensator *k* zur Bestimmung der Kapazität gelegt werden.

Als Gas wurde für die Vorversuche nur Wasserstoff verwendet, der einer käuflichen Bombe *n* entnommen wurde, in Waschflaschen *l* mit konzentrierter Schwefelsäure und mehreren Trockenröhren *m* über Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet und durch Wattefilter und geerdete Drahtgaze von Staub und Ladungen befreit wurde. Vor seinem Eintritt in das Gaszuleitungsrohr konnte der Druck des Gases an einem Manometer *p* abgelesen werden.

Tauchte nun in die mit Quecksilber gefüllte Nickelschale das Glasrohr mit Platinplättchen so tief ein, daß sich die Ausströmungsöffnung 3 mm unter der Quecksilberoberfläche befand, so ergaben sich für die

Aufladungen des Quecksilbers und des Gases bei verschiedenen Drucken die folgenden Werte:

Druck in mm Hg	8	10	12	15	20	30
Aufl. in Volt Min., am Hg gemessen	— 0,6	— 1,4	— 1,35	— 1,1	— 1,0	— 0,8
Aufl. des Gases, am Platinnetz gemessen	+ 0,4	+ 1,0	+ 1,0	+ 0,9	+ 0,7	+ 0,7

Es gab also ein Maximum der Aufladung bei einem Druck von 10 mm, und es war leicht erkennbar, daß hier die Zahl der Blasen am kleinsten — etwa 150 in der Minute — und der Durchmesser am größten war — 0,8 bis 1,2 cm. Wurde dann bei konstant gehaltenem Druck die Eintauchtiefe verändert, so zeigte sich das überraschende Resultat, daß von bestimmter Tiefe ab — 5 mm bei 12 cm Druck und einer Ausströmungsöffnung von 0,2 mm — sich der Ladungssinn umkehrte. Eine genauere Analyse des Vorganges ergab, wie die Dissertation näher ausführt, daß bei der gewählten Anordnung dem eigentlichen Sprudeleffekt sich störende Vorgänge überlagern, die ihn je nach Umständen vergrößern oder bis zur Umkehr des Vorzeichens verkleinern können. Eine solche Wirkung ergab sich daraus, daß nur bei geringen Eintauchtiefen das auf die Glasröhre aufgeschmolzene durchlöcherte Platinplättchen in dauernder Berührung mit dem Quecksilber blieb, während bei zunehmender Tiefe, wenn sich größere Blasen bildeten, das von einem kleinen Glaswulst überragte Platinplättchen bei jeder Neubildung einer Blase vom Quecksilber durch den Glasrand getrennt wurde. Dabei traten Ladungen auf, die von der Berührungselektrizität Glas/Quecksilber herrühren und deren Vorzeichen dem des zur Untersuchung stehenden Effekts entgegengesetzt ist[1]). Eine zweite Störung wurde dadurch verursacht, daß mit wachsender Blasengröße die Zahl der großen Spritzer zunahm, die durch ihren Fall auf das Glasrohr ebenfalls Anlaß zu solchen unerwünschten Ladungserscheinungen gaben.

Es war also geboten, Glas und andere Dielektrika aus der Versuchsanordnung fernzuhalten. Aber auch das Auffallen von Quecksilbertröpfchen auf die freistehenden Nickelteile der Schale gab zu Ladungen Anlaß und mußte vermieden bzw. unwirksam gemacht werden. Dasselbe gilt von Quecksilberspritzern, die durch die Auffallwirkung des nach dem Durchsprudeln zurückfallenden Quecksilbers auf die Quecksilberfläche selbst entstanden. Denn die durch diese Wirkung gebildeten Träger sind

[1]) Vgl. A. Coehn und A. Lotz, l. c.

nicht von der bestimmten Größe, die beim bloßen Durchperlen dem gemessenen Gasdruck entspricht.

Die hiernach zu stellenden Forderungen erfüllte die Anordnung Fig. 2. Zwei gleich große auf Bernstein isoliert aufgestellte Nickelschalen waren zur Variierung der Eintauchtiefe der Ausströmungsöffnung durch ein mit zwei Gelenken versehenes Nickelrohr so verbunden, daß die eine Schale gehoben und gesenkt werden konnte. In die eine Schale führte von unten ein Nickelrohr mit abschraubbarer Nickelkappe, die eine feine Öffnung hatte. Das Gaszuleitungsrohr hatte eine Bohrung von 1 mm Weite, der vertikale Teil war mit feiner Platinwolle gefüllt, um

Fig. 2.

gleichmäßiges Ausströmen des Gases zu verursachen und Eindringen des Quecksilbers zu verhindern. Über dieser Schale befand sich in 2 mm Abstand ein geerdeter Nickelzylinder mit über die Quecksilberoberfläche fassendem, wannenartigem Falz zum Abfangen kleiner Quecksilberspritzer, die durch Auffallwirkung auf die Hg-Oberfläche Störungen verursachen konnten. Über dem Nickelzylinder war in 15 cm Abstand von der Nickelschale die aus mehreren Platinnetzen bestehende Platte zur Messung der Gasladung angebracht.

Da für die definitiven Versuche jedesmal frisch gereinigtes Quecksilber zur Anwendung gelangen mußte, und die Reinigung der großen Mengen für die zwei Schalen viel Zeit erforderte, wurde schließlich nur immer e i n e Nickelschale verwendet, bis zum Rande gefüllt und die Eintauchtiefe dadurch variiert, daß Austrittsdüsen von verschiedener Höhe in das Loch am Boden der Nickelschale eingeschraubt wurden. Vgl. die Fig. 9, die hier ohne die später zu besprechende äußere Umhüllung zu denken ist.

3. Die Blasen zeigten je nach dem Druck, unter dem sie entstanden, ein ganz verschiedenes Aussehen. Die Blasengestalt erwies sich in engster Beziehung zu den Aufladungserscheinungen. Befand sich die Ausströmungsöffnung weniger als 2,25 mm unter der Oberfläche, so schloß sich beim Sprudeln der Quecksilberspiegel infolge der großen Oberflächenspannung nicht; erst von 2,5 mm Tiefe ab war es regelmäßig der Fall. Die Dissertation stellt im einzelnen dar, wie die Zahl und der Durchmesser der Blasen von der Ausströmungsöffnung, der Eintauchtiefe und dem Druck abhängt. Strömt das Gas zu schnell nach, so findet nur ein fortwährendes Auseinanderreißen und Zusammenklatschen des Quecksilbers unter knattern-

Fig. 3.

dem Geräusch statt. Anderseits gelingt es unter bestimmten Bedingungen — bei 10 mm Eintauchtiefe und 100 mm Druck —, Quecksilberblasen von der erstaunlichen Größe bis zu 5 cm Durchmesser zu erhalten. Erforderlich ist dabei, daß das Quecksilber in der Schale in Ruhe bleibt; ist es einmal in brodelnde Bewegung gekommen, so ist die Ausbildung der Blasen gehindert und es entsteht starkes Hochspritzen des Quecksilbers.

Die gesamten Vorgänge der Blasenbildung lassen sich an Hand folgender Darstellung überschauen (Fig. 3). Als Ordinate ist die Tiefe der Ausströmungsöffnung in Millimetern, als Abszisse der Druck aufgetragen. Auf den Parallelen zur Abszisse ist für bestimmte Drucke und Eintauchtiefen jedesmal die Art der Blasenbildung bei 0,3 mm Ausströmungsöffnung auf-

getragen, wobei die Zeichen ⌢ (in etwa $^1/_3$ nat. Größe) voll zur Ausbildung kommende Blasen,)(Zusammenklatschen der Oberfläche, ∞∞ Brodeln des Quecksilbers bedeuten. — Photographische Aufnahmen in der Dissertation zeigen das Aussehen der Blasen bei bestimmten Tiefen und Drucken. Interessant ist die Aufnahme Fig. 4, die bei 10 mm Eintauchtiefe und 100 mm Druck in einer Belichtungszeit von $^1/_{50}$ Sekunde im Augenblick des Zerplatzens gelang. Man erkennt noch die Oberfläche der eben

Fig. 4.

zerplatzten Blase, ferner die brodelnde Oberfläche innerhalb derselben. Außerdem sieht man deutlich die Bahnen der Quecksilberspritzer, die tangential von einem Punkte der zerreißenden Quecksilberhaut, der verschwindenden Krümmungsfläche folgend, abgeschleudert werden.

4. Reines Quecksilber und Wasserstoff. In das reine Quecksilber wurde einer Bombe entnommener, sorgfältig getrockneter Wasserstoff unter verschiedenen Drucken bei verschiedenen Tiefen der Aus-

Druck	Aufl./Min. Tiefe 3 mm		Druck	Aufl./Min. Tiefe 4 mm		Druck	Aufl./Min. Tiefe 5 mm		Druck	Aufl./Min. Tiefe 7 mm	
mm Hg	Hg	H_2	mm Hg	Hg	H_2	mm Hg	Hg	H_2	mm Hg	Hg	H_2
10	−0,9	+0,5	12	−1,2	+0,6	12	−1,4	+0,8	16	−1,3	+0,7
11	1,7	0,8	14	3,2	1,8	13	2,3	1,2	19	2,3	1,9
12	2,9	1,2	15	3,8	2,4	15	3,3	2,1	23	3,1	2,5
14	4,5	2,0	18	4,2	2,8	17	3,8	2,6	28	3,3	3,2
16	4,3	2,0	21	4,0	2,8	22	4,1	2,9	35	3,0	3,4
20	3,4	1,6	24	3,5	2,7	27	3,9	3,0	42	2,9	3,8
23	2,9	1,3	26	3,1	2,7	31	3,3	3,2	51	2,7	4,0
26	2,2	1,1	35	2,9	2,6	38	2,7	3,5	60	2,0	4,2
38	2,0	1,0	58	2,0	2,4	65	1,8	3,9	75	1,8	4,2

strömungsöffnung eingeleitet. Die Größe der Ausströmungsöffnung betrug 0,2 mm, ein Skalenteil am Quadrantelektrometer entsprach 0,1 Volt, die Kapazität der Anordnung 52 bis 53 cm. Die Aufladung ist in den vorstehenden Tabellen in Skalenteilen pro Minute angegeben, unter Hg wie sie am Quecksilber, unter H_2 wie sie an der Auffangplatte gemessen wurde.

Man erkennt (Fig. 5) die Abhängigkeit der Aufladung von Druck und Eintauchtiefe. Betrachtet man gleichzeitig die Abhängigkeit der Blasenbildung von Druck und Tiefe, so zeigt sich, daß bei einer Tiefe von 3 mm in dem Druckintervall von 10 bis 20 mm, in welchem die Aufladung ein Maximum zeigt, kleine vollausgebildete Blasen zustande kommen. Bei den anderen Eintauchtiefen von 4, 5 und 7 mm verschiebt sich die Ausbildung regelmäßiger Blasen bis zu Drucken von 30, 40 und 50 mm, entsprechend auch die Maxima der Aufladungen. Die Abnahme

Fig. 5.

der Aufladung bei größeren Blasen findet ihre Erklärung noch darin, daß der Druck des eingeschlossenen Gases, also die Heftigkeit des Wegströmens beim Platzen mit zunehmender Blasengröße abnimmt [1]). Es kann also der Schluß gezogen werden, daß zerplatzende, vollausgebildete kleine Blasen die günstigste Bedingung für die Aufladung sind, indem hier die größte Anzahl von kleinsten Teilchen, den Trägern der elektrischen Ladung, abgerissen werden.

---

[1]) P. Lenard, Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. Nr. 28, S. 30, 1914.

Bemerkenswert ist noch der Verlauf der jedesmal zusammengehörenden Aufladungskurven des Quecksilbers und des Gases. Bei geringer Eintauchtiefe sind die Kurven an Gestalt ähnlich, die Aufladung des Gases beträgt etwa die Hälfte von der des Quecksilbers, da ein größerer Teil der Ladungsträger die Meßplatte nicht erreicht. Bei 4 mm, besonders aber bei 5 und 7 mm Tiefe werden die Werte für die Gasladung bei zunehmendem Druck größer als die Quecksilberladung, was seinen Grund darin hat, daß mit zunehmender Blasengröße die Zahl der abgerissenen großen Spritzer zunimmt (vgl. Fig. 4), und die Auffallwirkung der Spritzer auf Teile der Meßplatte der Gasladung sich überlagert. Von dieser Störung sich gänzlich frei zu machen, war nicht möglich, da jede Vorrichtung, die großen Spritzern als Hindernis diente, gleichzeitig den größten Teil der Ladung fortnahm oder Auffallwirkung zur Folge hatte. Der Fehler konnte durch geeigneten Abstand der Meßplatte auf ein Minimum reduziert werden. Für Versuche bei kleiner Eintauchtiefe stellte sich die Entfernung der Meßplatte von 15 cm über der Schale als günstig heraus, was daran erkannt wurde, daß ein in Höhe der Meßplatte angebrachtes Goldplättchen nur sehr wenig amalgamierte Stellen aufwies.

Bei den Sprudelversuchen mit reinem Quecksilber tritt regelmäßig nach einiger Zeit, etwa einer halbstündigen Versuchsdauer, eine Abnahme der Aufladung ein, ohne daß an der äußeren Beschaffenheit des Quecksilbers etwas zu erkennen ist. Blieb das Quecksilber 24 Stunden in der Nickelschale stehen, so war die Aufladung kaum noch merklich oder sogar positiv. E. Perucca[1]) hat eine ähnliche zeitliche Änderung bemerkt, als er die Aufladung von Quecksilber bei Berührung mit Glas untersuchte. Während nach A. Coehn und A. Lotz[2]) im Hochvakuum das Quecksilber seine positive Ladung gegen Glas durch Jahre dauernd behält, fand Perucca, daß an offener Atmosphäre die positive Ladung des Quecksilbers gegenüber Glas nach einiger Zeit in negative überging. Er schreibt die Änderung in erster Linie der Einwirkung geringer Mengen von Stickoxyden in der Laboratoriumsluft auf die Quecksilberoberfläche zu. Jedenfalls wurde — um die Versuche von solchen Einflüssen frei zu halten — das gereinigte Quecksilber höchstens eine halbe Stunde zu einem Versuch verwendet und dann wieder gereinigt.

Kohlensäure. Das Gas wurde, wie im vorhergehenden Versuche der Wasserstoff, getrocknet und bei verschiedenen Drucken und Eintauchtiefen eingeleitet.

---

[1]) Nuov. Cim. (6) **21**, 275 und **22**, 55, 1921.
[2]) l. c.

Druck mm Hg	Aufl./Min. Tiefe 3 mm Hg	Aufl./Min. Tiefe 3 mm CO_2	Druck mm Hg	Aufl./Min. Tiefe 4 mm Hg	Aufl./Min. Tiefe 4 mm CO_2	Druck mm Hg	Aufl./Min. Tiefe 5 mm Hg	Aufl./Min. Tiefe 5 mm CO_2
26	- 1,4	+ 0,7	28	- 1,7	+ 0,5	28	- 1,6	+ 0,5
30	2,6	1,2	33	2,5	1,3	34	2,2	1,0
35	3,4	1,8	37	2,7	1,7	40	2,7	1,4
40	4,0	2,0	45	3,5	2,3	50	3,2	2,3
48	3,8	2,2	57	3,8	2,5	57	3,7	2,5
58	3,1	2,0	65	3,8	2,6	65	3,6	2,9
75	2,2	1,5	80	3,3	2,8	80	3,6	3,8
90	2,0	1,3	98	2,7	3,1	120	3,3	4,5

Die Ergebnisse sind ähnlich wie bei den Versuchen mit Wasserstoff. Das Maximum der Aufladung bei 3 mm Eintauchtiefe ist, wie bei Wasserstoff, auf die günstigste Blasenbildung zurückzuführen.

Fig. 6.

Sauerstoff und Stickstoff. Die Gase wurden wie die vorhergehenden behandelt.

Druck mm Hg	Aufl./Min. Tiefe 3 mm Hg	Aufl./Min. Tiefe 3 mm O_2	Druck mm Hg	Aufl./Min. Tiefe 5 mm Hg	Aufl./Min. Tiefe 5 mm O_2	Druck mm Hg	Aufl./Min. Tiefe 3 mm Hg	Aufl./Min. Tiefe 3 mm N_2	Druck mm Hg	Aufl./Min. Tiefe 5 mm Hg	Aufl./Min. Tiefe 5 mm N_2
26	-0,9	+0,7	29	-1,5	+0,7	28	-1,0	+0,6	26	-1,3	+0,4
30	1,7	1,1	32	2,2	0,9	32	1,2	0,7	30	2,4	0,7
33	2,4	1,4	34	2,4	1,3	36	2,1	1,3	35	2,6	1,4
39	3,6	2,0	39	2,7	1,9	40	3,3	1,6	40	2,9	1,8
44	3,4	1,7	45	2,9	2,5	44	3,0	1,9	50	3,3	2,3
54	2,2	1,5	56	3,3	3,2	52	2,8	1,7	65	3,7	2,9
70	1,9	1,7	75	3,2	3,4	65	1,9	1,7	94	3,1	3,4
90	1,8	2,0	110	2,5	4,1	90	1,4	1,6	120	2,2	3,9

Es hat sich also ergeben, daß ein qualitativer Unterschied im Verhalten der untersuchten Gase nicht besteht. Auch die

Größe der Effekte ist nicht wesentlich verschieden (Wasserstoff im allgemeinen die größte Aufladung), sondern lediglich eine Folge der Zahl und Art der bei verschiedenen Gasdrucken und bestimmten Eintauchtiefen sich bildenden Blasen.

Übereinstimmend bei allen Versuchen war der Umstand, daß die das Quecksilber umgebende Atmosphäre zum größten Teile Luft war. Es erschien daher von Wichtigkeit, zu untersuchen, ob sich Unterschiede bemerkbar machten, wenn das umgebende Gas dasselbe war wie das durch das Quecksilber perlende.

Fig. 7.

Fig. 8.

Für diese Untersuchung wurde (Fig. 9) über die bei den vorhergehenden Versuchen verwendete Anordnung ein Eisenzylinder gestülpt, der durch Quecksilber gegen die umgebende Luft abgeschlossen war. Der Eisenzylinder hatte oben und unten ein Gaszu- oder -ableitungsrohr, je nachdem Wasserstoff von oben oder Kohlensäure von unten eingeleitet wurde, um nach längerem Durchströmen die Luft zu verdrängen. Untersucht wurden die Gase Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure bei 4 mm Eintauchtiefe und verschiedenen Drucken. Auch hierbei zeigte sich kein qualitativer Unterschied, wenn auch die Aufladungen durch Ladungs-

neutralisation, durch Stauungen des Gases im Innern des Zylinders und durch Kapazitätsänderung geringer waren (Kapazität 73 cm).

Druck	Aufl./Min. Tiefe 4 mm		Druck	Aufl./Min. Tiefe 4 mm		Druck	Aufl./Min. Tiefe 4 mm	
	Hg	H_2		Hg	N_2		Hg	CO_2
8	-1,0	+0,6	28	-0,9	+0,5	26	-1,0	+0,4
10	1,2	0,7	30	1,1	0,6	29	1,4	0,5
11	1,3	0,7	33	1,2	0,7	31	1,5	0,7
13	1,7	0,8	37	1,4	0,8	35	1,8	0,7
15	1,8	1,0	44	1,6	0,8	42	2,1	0,8
18	2,2	1,0	50	2,1	0,8	50	2,3	0,8
24	2,4	1,1	57	2,3	0,8	58	2,6	0,9
29	2,4	1,0	65	2,3	0,8	75	2,9	0,9
35	2,3	1,0	80	2,0	0,8	105	1,9	0,9
50	1,6	0,9	112	1,4	0,7	—	—	—

Ammoniak. Leitete man Ammoniak, über Bariumoxyd getrocknet, durch Quecksilber, so war die Blasenbildung unter entsprechenden Ver-

Fig. 9.

Watte
zur Nickelschale
Bernstein
Bernstein
Quarz

Fig. 11.

hältnissen dieselbe wie bei den vier untersuchten Gasen. Eine Aufladung aber war weder am Gas noch am Quecksilber zu beobachten und eine dem System erteilte Ladung verschwand beim Durchperlen von Ammoniak. Es trat also durch Ammoniak eine Beschädigung der Isolation ein; sie konnte zum Verschwinden gebracht werden, wenn nach dem Ammoniak

wieder Wasserstoff geperlt wurde. Wie Bernstein verhielten sich auch Quarz und Paraffin. Die Durchführung der Versuche wurde aber ermöglicht mit Hilfe der in Fig. 11 dargestellten Vorrichtung, die den Zutritt des Ammoniaks zu den isolierenden Teilen verhinderte.

Vier Doppelkugeln aus Glas von etwa 2 cm Durchmesser und 1 cm weitem, kurzem Ansatzrohr an beiden Seiten waren so geblasen, daß die beiden Kugeln jedesmal durch eine feine Öffnung miteinander in Verbindung standen. Die drei oberen Kugelpaare waren durch weitgebohrte Bernsteinstückchen miteinander, das Ganze durch ein 6 cm langes Quarzrohr mit dem unteren Glasrohr verbunden. Die Bernsteinstückchen und das Quarzrohr waren mit Siegellack luftdicht in die Ansatzrohre der Glaskugelpaare eingekittet und das so entstandene U-Rohr bis zur Hälfte mit

Fig. 10.

Paraffinöl gefüllt. Trat das Gas nach Durchströmen des Quarzrohres und der Bernsteinisolationen durch die Kugelpaare, so wurden die durch Vereinigung groß gewordenen Blasen jedesmal wieder in kleine zerlegt, wenn die Öffnungen zwischen den Doppelkugeln passiert wurden. Die Innenwände der Quarz- und Bernsteinisolationen blieben infolge dauernder Benetzung durch Paraffinöl von schädlichen Einwirkungen durch Ammoniak verschont; von den Außenwänden wurde durch einen seitlich erzeugten Luftstrom das Ammoniak ferngehalten. Kontrollversuche mit Wasserstoff zeigten, daß der Durchtritt der Gase durch Paraffinöl keine Störung verursachte: wenn Aufladungen dabei überhaupt stattfanden, so wurden sie durch das in der letzten Kugel des Isolators befindliche Wattefilter beseitigt.

Die Versuche mit Ammoniak, über die in der Dissertation eingehend berichtet ist, zeigten, daß Ammoniak beim Sprudeln durch reines Quecksilber dasselbe Ergebnis liefert wie die anderen Gase: Das Quecksilber lädt sich negativ. Stets aber beginnt beim Ammoniak nach 10 bis 20 Sekunden die Aufladung zu sinken und nimmt bis Null ab. Die

Ursache ist vermutlich darin zu sehen, daß Ammoniak an der damit in Berührung stehenden Quecksilberoberfläche adsorbiert wird und daß diese Gasschicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Die Verringerung des Sprudeleffekts durch solche Schicht würde im Einklang stehen mit der Beobachtung von Lenard, daß Ammoniakzusatz den Wasserfalleffekt auf 4 Proz. seiner Stärke herabsetzt. Wenn aber auch durch die zeitliche Änderung die quantitative Reproduzierbarkeit der Versuche mit Ammoniak erschwert ist, so ist doch das hier wesentliche qualitative Ergebnis sichergestellt, daß Ammoniak ebenso wie die anderen Gase reines Quecksilber negativ auflädt.

5. Nur das reinste Quecksilber lud sich beim Sprudeleffekt negativ. Minimale Beimengungen bestimmter Metalle führten zur Umkehr des Vorzeichens. Der Einfluß wurde untersucht von Natrium, Cadmium, Zink, Kupfer, Zinn, Silber und Gold.

Zink- und Cadmiumamalgam von bestimmtem Gehalt wurden so hergestellt, daß durch Abwägen eines kleinen Stückes und Einbringen in eine entsprechende Menge erwärmten Quecksilbers in Stickstoffatmosphäre ein $^1/_{1000}$ proz. Amalgam erhalten wurde. Von diesem Amalgam wurde ein Teil mit neun Teilen Quecksilber auf $^1/_{10\,000}$ Proz. verdünnt und davon einige Gramm der 750 g Quecksilber fassenden Versuchsschale zugesetzt.

Fig. 12.

Zur Herstellung der entsprechenden Konzentrationen von Natriumamalgam diente die in Fig. 12 dargestellte Vorrichtung. Ein in einer Mischung von Benzol und etwas Alkohol gereinigtes und gewogenes Stück Natrium — etwa 10 mg — wurde in das von Stickstoff durchströmte Glasrohr bei *a* gebracht. Das Rohr *a* wurde erhitzt, bis das Natrium nach Abdestillieren der Benzol- und Alkoholreste als blanke Kugel sichtbar wurde. Sodann wurden die offenen Enden bei *a* und *b* abgeschmolzen und das Ganze mit Hilfe einer rotierenden Gaedepumpe auf Kathodenvakuum gepumpt und das Rohr *a* so lange erhitzt, bis alles Natrium nach *c* überdestilliert war, dann *a* abgeschmolzen. Das abgeschmolzene Rohr *a* enthielt Spuren von Natriumalkoholat und war unter Einwirkung des Natriums durch Reduktion der Glasoberfläche braun gefärbt. Dem im Rohre *c* befindlichen Natrium wurde nun eine abgewogene Menge Quecksilber durch den Trichter zugesetzt, bis ein Amalgam mit $^1/_{1000}$ proz. Natrium erhalten war und dann bei *d* abgeschmolzen. Von diesem Amalgam

wurde durch Zusatz reinen Quecksilbers eine zehnfache Verdünnung hergestellt und diese grammweise der Versuchsschale zugesetzt. Die Konzentrationsbestimmung beim Natriumamalgam ist durch die bei der Entfernung des Reinigungsmittels und bei der Destillation möglichen Fehler weniger genau als bei den anderen Metallen. In den Tabellen ist — ohne Berücksichtigung dieser Fehlerquelle — die durch Wägung festgestellte Menge Natrium angegeben. Die wirkliche Menge ist vermutlich um ein Geringes kleiner.

Die folgenden Tabellen verzeichnen nur die Ladung des zurückbleibenden Quecksilbers. Die „Gasladung" hat immer den entgegengesetzten Ladesinn und beträgt etwa die Hälfte der Quecksilberladung.

Zinkamalgam.
Aufladung in Skalenteilen/Minute bei 3 mm Tiefe
und günstigstem Druck bei jedem Gase.

Konzentration	H_2	CO_2	N_2	O_2
Reines Quecksilber	— 4,2	— 4,4	— 3,8	— 3,5
Nach Zusatz von 1,3 . 10^{-8} Proz.	— 1,9	— 2,6	— 1,6	— 1,2
2,6 . 10^{-8} „	— 1,7	— 2,0	— 1,2	— 1,2
3,9 . 10^{-8} „	— 1,5	— 1,8	— 1,1	— 1,0
5,2 . 10^{-8} „	— 1,2	— 1,3	— 0,9	— 0,9
6,5 . 10^{-8} „	— 0,9	— 1,1	— 0,5	— 0,8
7,8 . 10^{-8} „	— 0,7	— 0,7	— 0,4	— 0,6
9,1 . 10^{-8} „	— 0,5	— 0,3	+ 0,2	— 0,4
13 . 10^{-8} „	+ 0,9	+ 2,2	+ 2,9	+ 1,0
26 . 10^{-8} „	+ 2,9	+ 3,7	+ 4,9	+ 2,4
39 . 10^{-8} „	+ 5,7	+ 4,5	+ 6,4	+ 3,1
52 . 10^{-8} „	+ 8,7	+ 5,3	+ 8,0	+ 3,6
65 . 10^{-8} „	+ 9,2	+ 6,7	+ 8,1	+ 4,1
78 . 10^{-8} „	+ 9,6	+ 6,9	+ 9,1	+ 4,7
91 . 10^{-8} „	+ 9,9	—	+ 9,5	+ 5,2
104 . 10^{-8} „	+ 9,9	+ 6,8	+ 9,6	+ 5,0
130 . 10^{-8} „	+ 10,2	+ 6,8	+ 9,0	+ 5,1
260 . 10^{-8} „	+ 6,2	+ 4,8	+ 5,8	+ 2,5

Ein Vergleich der vier Kurven (Fig. 13) zeigt die große Empfindlichkeit der Aufladung für Beimengung von Zink. Der Umkehrpunkt liegt im Mittel bei allen vier Gasen bei einer Konzentration von etwa 9,5 . 10^{-8} Proz. Zink. Wurde dieser Gehalt überschritten, so erreichte die Aufladung bald (bei etwa 1 . 10^{-6} Proz.) ein Maximum, um dann dem Nullwerte zuzustreben. Schon bei 3 . 10^{-6} Proz. wurde der Elektrometergang unregelmäßig, da bereits schwache Oberflächentrübung eintrat, wodurch die Messungen unmöglich wurden. Vor Sichtbarwerden der Trübung machte sich eine Änderung in der Blasenbildung bemerkbar, indem mit zunehmendem Zinkgehalt Abnahme der Blasengröße erfolgte.

+ H_2 bei 30 mm Druck
× CO_2 „ 70 „ „
○ O_2 „ 65 „ „
· N_2 „ 65 „ „

$\times 10^{-8}$% Zink

Aufladung in Volt/Min — am Quecks. gemessen

Fig. 13.

· H_2 bei 26 mm Druck
● N_2 „ 55 „ „
× CO_2 „ 60 „ „

$\times 10^{-8}$% Na

Aufladung in Volt/Min — am Quecks. gemessen

Fig. 14.

× CO_2 bei 78 mm Druck
· O_2 „ 66 „ „
+ H_2 „ 30 „ „
○ N_2 „ 66 „ „

$\times 10^{-8}$% Cd

Aufladung in Volt/Min — am Quecks. gemessen

Fig. 15.

Natriumamalgam.

Aufladung in Skalenteilen/Minute bei 3 mm Tiefe
und günstigstem Druck bei jedem Gase.

Konzentration	H_2	N_2	CO_2
Reines Quecksilber	— 3,8	— 4,3	— 3,9
Nach Zusatz von $1{,}3 \cdot 10^{-8}$ Proz.	— 1,8	— 2,4	— 1,9
$5{,}2 \cdot 10^{-8}$ „	— 0,7	— 1,3	— 1,2
$9{,}1 \cdot 10^{-8}$ „	— 0,4	0,0	— 0,7
$13 \cdot 10^{-8}$ „	+ 0,1	+ 0,5	— 0,4
$26 \cdot 10^{-8}$ „	+ 1,4	+ 1,9	+ 0,9
$39 \cdot 10^{-8}$ „	+ 2,2	+ 3,3	+ 1,7
$52 \cdot 10^{-8}$ „	+ 3,8	+ 4,1	+ 2,2
$65 \cdot 10^{-8}$ „	+ 4,1	+ 4,5	+ 2,9
$78 \cdot 10^{-8}$ „	+ 4,4	+ 5,2	+ 3,3
$91 \cdot 10^{-8}$ „	+ 4,5	+ 5,5	+ 3,5
$104 \cdot 10^{-8}$ „	+ 4,6	+ 5,6	+ 3,9
$117 \cdot 10^{-8}$ „	+ 4,6	+ 5,8	+ 4,1
$130 \cdot 10^{-8}$ „	+ 4,8	+ 5,7	+ 4,2
$260 \cdot 10^{-8}$ „	+ 3,6	+ 4,5	+ 1,7

Cadmiumamalgam.

Aufladung in Skalenteilen/Minute bei 3 mm Tiefe und günstigstem Druck.

Konzentration	H_2	N_2	O_2	CO_2
Reines Quecksilber	— 4,1	— 3,8	— 3,6	— 4,3
Nach Zusatz von $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ Proz.	— 0,8	— 1,0	— 0,8	+ 0,2
$2{,}6 \cdot 10^{-7}$ „	+ 1,2	+ 0,7	+ 1,6	+ 3,0
$3{,}9 \cdot 10^{-7}$ „	+ 2,9	+ 3,2	+ 3,6	+ 4,7
$5{,}2 \cdot 10^{-7}$ „	+ 4,5	+ 5,8	+ 4,8	+ 5,8
$6{,}5 \cdot 10^{-7}$ „	+ 5,6	+ 6,7	+ 5,7	+ 6,1
$7{,}8 \cdot 10^{-7}$ „	+ 6,9	+ 6,8	+ 5,4	+ 6,4
$9{,}1 \cdot 10^{-7}$ „	+ 7,4	+ 6,9	+ 5,5	+ 7,0
$10{,}4 \cdot 10^{-7}$ „	+ 7,8	+ 7,0	+ 5,2	+ 7,2
$11{,}7 \cdot 10^{-7}$ „	+ 7,9	+ 6,9	+ 5,2	+ 7,0
$13 \cdot 10^{-7}$ „	+ 7,9	+ 6,7	+ 5,1	+ 7,0
$26 \cdot 10^{-7}$ „	+ 4,8	+ 3,8	+ 2,8	+ 4,2
$39 \cdot 10^{-7}$ „	+ 2,4	—	—	1,7

Zinnamalgam.

Aufladung (wie oben).

Konzentration	H_2	N_2
Reines Hg	— 4,0	— 4,3
Nach Zusatz von $1 \cdot 10^{-7}$ Proz.	— 3,3	— 3,0
$4 \cdot 10^{-7}$ „	— 2,7	— 2,6
$8 \cdot 10^{-7}$ „	— 1,7	— 1,8
$11 \cdot 10^{-7}$ „	— 1,0	— 1,2
$18 \cdot 10^{-7}$ „	— 0,7	— 0,9
$25 \cdot 10^{-7}$ „	— 0,4	— 0,6
$50 \cdot 10^{-7}$ „	— 0,4	— 0,5
$100 \cdot 10^{-7}$ „	— 0,2	— 0,3

Kupferamalgam.

Aufladung (wie oben).

Konzentration	H_2	N_2
Reines Hg	— 4,3	— 4,6
Nach Zusatz von $1 \cdot 10^{-7}$ Proz.	— 3,5	— 3,8
$4 \cdot 10^{-7}$ „	— 3,2	— 3,2
$8 \cdot 10^{-7}$ „	— 2,0	— 2,2
$11 \cdot 10^{-7}$ „	— 1,3	— 1,5
$18 \cdot 10^{-7}$ „	— 0,9	— 1,0
$25 \cdot 10^{-7}$ „	— 0,8	— 0,7
$100 \cdot 10^{-7}$ „	— 0,6	— 0,5

Bei Eintritt der Hautbildung wurde die Oberfläche infolge Änderung der Viskosität und der Oberflächenspannung so leicht vom Gasstrom zerrissen, daß Sprudeln des Quecksilbers einsetzte.

Es ist wahrscheinlich, daß beim Durchperlen der Gase durch das Spuren anderer Metalle enthaltende Quecksilber eine Anreicherung des Amalgams in der Oberfläche stattfindet. Hierdurch entstehen in den Wandungen der Blasen lokale Oberflächenspannungsänderungen, wodurch sich das leichte Zerplatzen und die Abnahme der Blasengröße erklären würde. Die Abnahme der Blasengröße tritt an den Amalgamen von Na, Cd, Zn, Sn,Cu bei sehr viel niedrigerer Konzentration auf als bei Silber- und Goldamalgam.

Silberamalgam.
Aufladung (wie oben).

Konzentration		H_2	N_2
Reines Hg		— 4,5	— 4,4
Nach Zusatz von	$1 . 10^{-6}$ Proz.	— 3,7	— 3,3
	$4 . 10^{-5}$ „	— 2,4	— 2,7
	$1 . 10^{-4}$ „	— 1,6	— 1,9
	$3 . 10^{-4}$ „	— 1,2	— 1,4
	$7 . 10^{-4}$ „	— 0,9	— 1,0
	$1 . 10^{-3}$ „	— 0,7	— 0,8
	$5 . 10^{-3}$ „	— 0,5	— 0,7

Goldamalgam.
Aufladung (wie oben).

Konzentration		H_2	N_2
Reines Hg		— 4,0	— 4,4
Nach Zusatz von	$1 . 10^{-6}$ Proz.	— 3,8	— 4,3
	$1 . 10^{-5}$ „	— 3,6	— 4,6
	$1 . 10^{-4}$ „	— 3,3	— 3,7
	$1 . 10^{-3}$ „	— 2,6	— 3,0
	$1 . 10^{-2}$ „	— 2,2	— 2,5
	$1 . 10^{-1}$ „	— 1,8	— 1,6

Als das wesentliche Ergebnis dieser Versuchsreihe erscheint, daß die Fähigkeit der Metalle, beim Zusatz zum reinen Quecksilber die Auf-

Fig. 16.

ladungen durch den Sprudeleffekt herabzusetzen bzw. umzukehren, bestimmt wird durch die Stellung der Metalle in der Spannungsreihe, d. h. durch ihre Tendenz zur Abgabe von Elektronen: Je unedler ein Metall ist, bei um so geringerer Konzentration erfolgt die Umkehr des Ladungssinnes. Dabei ist für das Natriumamalgam entsprechend den bei der Herstellung gemachten Ausführungen angenommen, daß die verzeichnete — die Verluste bei der Herstellung nicht berücksichtigende — Umkehrkonzentration (1,4 . 10^{-7} Proz.) zu hoch angegeben ist, so daß ihr Wert

unter derjenigen für Zinkamalgam ($9{,}5 \cdot 10^{-8}$ Proz.) liegt. Für Zinn- und Kupferamalgam wurde der Umkehrpunkt nicht erreicht; die Herabsetzung der Aufladung aber trat schon bei sehr kleinen Konzentrationen auf, während bei Silber- und Goldamalgam das Zurückgehen der Aufladung erst bei Konzentrationen einsetzt, bei welchen die Blasengröße infolge Änderung der Oberflächenspannung und Viskosität schon erheblich abnimmt, so daß darin der wesentliche Grund für die Verringerung der Aufladungen zu sehen ist.

6. In allen Fällen ist die Ladung des zurückbleibenden Quecksilbers entgegengesetzt der Ladung des „Gases", d. h. der vom Gase aus der Quecksilberoberfläche mitgerissenen feinen Quecksilbertröpfchen. Daß gewöhnlich die Ladung des „Gases" kleiner ist als die des zurückbleibenden Quecksilbers, erklärt sich daraus, daß nicht alle abgerissenen Partikel das Auffangedrahtnetz treffen. Nun wurde aber unter bestimmten Versuchsbedingungen, wenn nämlich die über dem Quecksilberspiegel sich ausbildenden Blasen vor dem Zerplatzen einen Durchmesser von über 2 cm erreichten, gefunden, daß die Aufladung des Gases größer war als die des Quecksilbers. Als Grund wurde erkannt, daß dann neben dem Quecksilberstaub große Quecksilberspritzer entstehen, die beim Auffallen auf das Drahtnetz Anlaß zu neuen Zerstäubungen und damit zu neuen Aufladungen geben. Beim Zerplatzen großer Blasen konnten vereinzelte solcher größeren Quecksilberspritzer noch in 30 cm Höhe über der Nickelschale — also in doppelter Höhe der Meßplatte — an vergoldeten Messingplatten festgestellt werden.

Um den zur Untersuchung stehenden Sprudeleffekt rein und von diesem „Auffalleffekt" frei zu erhalten, wurde die Meßplatte seitlich von der Austrittsöffnung so angeordnet, daß sie von den großen Spritzern nicht getroffen werden konnte. Das hindurchgesprudelte Gas enthielt dann noch Quecksilber als eben sichtbaren feinen Staub und außerdem als unsichtbar feinen Staub von der Größenordnung kolloidaler Teilchen.

Für die Frage nach der Verteilung der Ladungen an der Oberfläche flüssiger Metalle, zu deren Beantwortung diese Versuche die experimentelle Grundlage geben sollten, erschien es geboten, zu entscheiden, ob nur die feinsten aus der Oberfläche abgerissenen Teilchen — der unsichtbare Staub — Träger von Ladungen sind und die etwas gröberen sichtbaren Teile ungeladen sind, oder ob auch diese geladen sind, und wenn es der Fall ist, ob in dem gleichen Sinne wie der feine Staub oder in dem Sinne der zurückbleibenden Quecksilbermasse.

Versuche beim Durchsprudeln zeigten, daß der sichtbare Staub im elektrischen Felde ablenkbar, also geladen ist. Die benutzte Anordnung ist in der Dissertation beschrieben. Um aber die Ladung des über die Grenze der Sichtbarkeit hinaus zerteilten Quecksilbers zu untersuchen, wurde ein Zerstäuber nach Art des Wasserzerstäubers hergestellt. Hatte sich doch diese Anordnung, welche die für den Effekt erforderlichen tangential angreifenden Kräfte stark wirksam werden läßt, zur Untersuchung der Elektrizitätserregung beim Zersprühen von nichtmetallischen Flüssigkeiten gut bewährt. In eine Nickelschale war seitlich ein Platinrohr von 1 mm Weite eingesetzt, gegen dessen Öffnung durch ein gleiches Rohr ein kräftiger

Fig. 17.

Strom von Wasserstoff, Kohlensäure, Stickstoff, Sauerstoff oder Ammoniak geblasen wurde, durch den das Quecksilber äußerst fein zerstäubt wurde.

Bei diesen Zerstäubungsversuchen mit Quecksilber beobachtete man, daß vom Austrittspunkte des Quecksilbers aus dem Platinrohr die kleinen Kügelchen mit großer Geschwindigkeit fortgeschleudert wurden und, je nach Größe, verschiedene Entfernungen erreichten. Der Hauptstrahl des zerstäubenden Quecksilbers war von einem sehr feinen, in der Luft herumwirbelnden Quecksilbernebel umgeben, den man bei geeigneter Beleuchtung sichtbar machen konnte. Je stärker der zerblasende Gasstrom war (er betrug bei den nachfolgenden Versuchen 500 mm Quecksilberdruck), um so deutlicher wurde dieser Nebel sichtbar. Die photographischen Aufnahmen (Fig. 17) zeigen den Quecksilberzerstäuber bei einem Druck von 500 mm des zerblasenden Gases (CO_2). Man kann erkennen, wie sich der feine Nebel schon fast unmittelbar nach seinem Austritt aus dem Platinrohr der Schwere folgend niederschlägt.

Zur Untersuchung der Ladung dieses feinen Quecksilberstaubes diente ein Plattenkondensator mit sieben quadratischen vergoldeten Messingplatten von 3 cm Seitenlänge und 3 mm Plattenabstand. Er war innerhalb eines Rohres angebracht, welches so aufgestellt war (Fig. 18), daß der feine Staub unterhalb des Hauptstrahles und entgegengesetzt zur Zerstäubungsrichtung eingesaugt wurde. Dabei lag an den Platten abwechselnd eine positive und negative Spannung von 1200 Volt.

In der folgenden Tabelle ist die bei dem Versuch eintretende Amalgamierung der beiden Plattengruppen nach verschiedenen Stärkegraden

Fig. 18.

(I, II, III) bezeichnet, wobei I fast vollkommene Amalgamierung der vergoldeten Platten, II schwächere und III nur spurenweise Amalgamierung bedeutet. Charakterisierung durch Gewichtszunahme der Platten erschien nicht zweckmäßig, weil neben dem sehr fein verteilten Queck-

		Reines Quecksilber		Zinkamalgam	
		Amalgamierung der Platten		Amalgamierung der Platten	
		nach 5 Min.	nach 10 Min.	nach 5 Min.	nach 10 Min.
H_2	Negative Platten	II	I	III	II
	Positive "	III	II	II	I
CO_2	Negative "	II	I	III	II
	Positive "	III	II	II	I
N_2	Negative "	II	I	III	II
	Positive "	III	II	II	I
NH_3	Negative "	II	I	III	II
	Positive "	III	II	II	I

silberstaub auch einige größere Tröpfchen auf Platten beider Art beobachtet wurden.

Man erkennt, daß bei reinem Quecksilber vom sichtbaren Staub überwiegend positive Ladung, beim Amalgam überwiegend negative Ladung mitgeführt wird.

Um die Größe der ablenkbaren kleinen Quecksilberkügelchen zu bestimmen, wurde an die Stelle des Plattenkondensators ein Hartgummirahmen gesetzt, in dessen quadratischen Ausschnitt von 3 cm Seitenlänge zwanzig 0,3 mm starke Platindrähte im Abstand von 1 mm eingespannt waren, an denen abwechselnd + und — 1200 Volt lagen. Die Drähte waren elektrolytisch mit Platinschwarz überzogen, um die kleinen Quecksilberkügelchen auf dem dunklen Untergrunde besser sichtbar zu machen. Über diesen Kondensator wurde wie vorher der Gasstrom unterhalb des Zerstäubungszentrums in das Rohr eingesogen. Nach zehn Minuten langer Versuchsdauer sah man schon mit bloßem Auge eine verschiedenartige Schattierung der ursprünglich tiefschwarzen Drähte durch anhaftende kleine Quecksilbertröpfchen, indem die Drähte im allgemeinen abwechselnd heller und dunkler waren. Die mikroskopische Messung zeigte vornehmlich Kügelchen von 0,001 bis 0,01 mm Durchmesser neben vereinzelten größeren bis zu 0,1 mm. Die von dem „Gase" mitgeführten sichtbaren Quecksilberkügelchen zeigen also nicht die Ladung der zurückbleibenden Quecksilbermasse, sondern die Ladung des Gases. Die Ursache dieser Erscheinung ist in Übereinstimmung mit A. Becker[1]) und mit Aselmann[2]), der ähnliches für zerstäubende Salzlösungen fand, darin zu sehen, daß eine teilweise Anlagerung der geladenen Träger an die im Gase suspendierten sichtbaren Tröpfchen stattfindet.

Um andererseits die Ladung des „Gases" möglichst frei von derjenigen der sichtbaren Quecksilberkügelchen untersuchen zu können, wurde ein Röhrenkondensator (Metallzylinder mit axial angebrachtem, zum Elektrometer geführtem 2 mm starkem Draht) so angeordnet, daß das Gas oberhalb des zerstäubenden Quecksilberstrahles eingesaugt wurde (Fig. 18). War der Zylinder geerdet, so trat keine bzw. nur sehr schwache Aufladung ein; sie stieg aber zu beträchtlichen Werten, wenn eine Spannung (+ bzw. — 400 Volt) angelegt wurde. Die einzelnen Gase ergaben bei 350 und 500 mm Quecksilberdruck die folgenden Werte:

---

[1]) Ann. d. Phys. **29**, 924, 1909.
[2]) Ebenda **19**, 960, 1906.

	Aufladung des „Gases" in Skalenteilen/Min.					
	bei 350 mm Druck			bei 500 mm Druck		
Reines Quecksilber.						
Wasserstoff: — 400 Volt . . .	— 0,9;	1,2;	1,2	— 2,0;	2,5;	2,5
+ 400 „ . . .	+ 9,8;	9,5;	10,3	+ 15;	15,6;	16
Kohlensäure: — 400 „ . . .	— 1,5;	1,5;	1,3	— 3,0;	3,0;	2,7
+ 400 „ . . .	+ 9,0;	8,0;	8,5	+ 15;	14;	14
Ammoniak: — 400 „ . . .	— 4,2;	3,8;	3,9	—	—	—
+ 400 „ . . .	+ 8,0;	7,0;	8,0	—	—	—
Zinkamalgam.						
Wasserstoff: — 400 Volt . . .	— 19,0;	18,5;		— 25,0;	23,0;	23,0
+ 400 „ . . .	+ 2,2;	2,3;		+ 3,0;	2,2;	2,4
Kohlensäure: — 400 „ . . .	— 16,0;	16,3;		— 22;	22;	20
+ 400 „ . . .	+ 3,1;	2,8;		+ 3,4;	3,7;	3,3
Ammoniak: — 400 „ . . .	— 20;	16;	15	—	—	—
+ 400 „ . . .	3,5;	3,2;	3,2	—	—	—

Daraus folgt für das Verhältnis der positiven und negativen Träger beim Zerstäuben durch

	Wasserstoff	Kohlensäure	Ammoniak
Reines Quecksilber etwa . . .	+ 7 : — 1	+ 5 : — 1	+ 2 : — 1
Zinkamalgam etwa	+ 1 : — 8	+ 1 : — 7	+ 1 : — 6

Das Ergebnis beweist wiederum, daß den verschiedenen Gasen gegenüber dem Quecksilber bzw. Amalgam keinerlei spezifische, mit ihrer chemischen Natur zusammenhängende Wirkung zukommt im Einklang mit der Anschauung, daß es sich bei dem untersuchten Phänomen nicht um die Äußerung einer Berührungselektrizität Metall/Gas handelt. Die kleineren Werte für Ammoniak erklären sich wie oben durch die Annahme einer am Quecksilber adhärierenden, aus der Luft Feuchtigkeit absorbierenden Ammoniakschicht. Für eine solche Annahme sprechen Versuche von Popesco [1]), der die Abhängigkeit der Oberflächenspannung bei verschiedenen Gasen (Luft, NH_3 und SO_2) untersuchte, dabei wesentlichen Einfluß der Gase feststellte und die Änderung der Oberflächenspannung auf Adsorptionserscheinungen zurückführte.

Der Nachweis der Träger beim Zerstäuben des Quecksilbers durch Ammoniak bot nicht die Schwierigkeit wie der Nachweis der Aufladungen beim Durchperlen. Ein Grund hierfür ist die sehr schnelle Ausbildung neuer Oberflächen am Austrittspunkte des Quecksilbers aus dem Platin-

[1]) Popesco, C. R. **172**, 1474, 1921.

rohr, wo infolge der Geschwindigkeit des Vorganges die Wasseradsorption nicht in dem Maße wie bei den Sprudelversuchen sich ausbilden kann.

Das Hauptergebnis der Versuche — das übereinstimmende Verhalten aller untersuchten Gase unabhängig von ihrer chemischen Natur — steht im Widerspruch zu dem Befunde von A. Becker, wonach die Gase sich verschieden verhalten, z. B. Kohlensäure und Sauerstoff verschiedene Vorzeichen geben. Nun hat aber Becker das Quecksilber und die Amalgame untersucht, indem er sie auf Substanzen verschiedener Art auffallen und dadurch zerstäuben ließ, und dieser Auffalleffekt (den wir zu vermeiden bestrebt waren) erwies sich abhängig von der Natur des getroffenen Hindernisses. Außerdem gibt A. Becker an, daß sein Quecksilber einen Gehalt an Verunreinigungen bis zu $2 \, . \, 10^{-3}$ Proz. hatte. Da wir aber den Eintritt der Ladungsumkehr bereits bei einem Gehalt von 10^{-7} Proz. gefunden haben, so dürften sich die Verschiedenheiten der Aufladungen bei A. Becker wohl in der Hauptsache dadurch erklären, daß zufällig in einzelnen Fällen bei der Reinigung der Umkehrpunkt unterschritten worden war.

7. Die Deutung des gesamten Erscheinungskomplexes hat nach unserer Untersuchung von der Tatsache auszugehen, daß die Aufladung flüssiger Metalle beim Durchsprudeln verschiedener Gase unabhängig ist von der Natur der Gase. Es liegt also nahe, den von Lenard aus dem gleichen Verhalten nichtmetallischer Flüssigkeiten gezogenen Schluß auf den vorliegenden Fall zu übertragen und anzunehmen, daß auch bei flüssigen Metallen die Funktion der durchperlenden Gase nur darin besteht, die immer vorhandene, ganz in der Flüssigkeitsoberfläche liegende elektrische Doppelschicht zu zerreißen und die von der Flüssigkeit weniger festgehaltene Ladung mitzunehmen.

Mit dem Gase fortgeführt wird aber aus reinem Quecksilber nicht wie bei reinen nichtmetallischen Flüssigkeiten die negative, sondern die positive Ladung. Man würde also für reines Quecksilber zu dem Schluß kommen, daß die Elektronen vom zurückbleibenden Metall fester gehalten werden als die entsprechenden positiv geladenen Quecksilberpartikel, so daß diese, als feiner Staub vom Gase mitgeführt, die positive „Gasladung" ergeben.

Die zweite, für die Deutung grundlegende Tatsache besteht darin, daß Zusatz gewisser Metalle zum Quecksilber bereits von minimaler Konzentration ab die Vorzeichen der Ladung umkehrt: Vom Gase mitgeführt wird dann negative, vom Metall zurückgehalten die positive Ladung.

Es erinnert das an die Wirkung des Zusatzes von Elektrolyten zu reinem Wasser. Die Analogie dürfte aber nur eine äußerliche, nicht im Wesen der Erscheinung liegende sein, was sich schon darin zeigt, daß dort die Ladung nach dem Elektrolytzusatz nur einen geringen Bruchteil der beim reinen Wasser mit entgegengesetzten Vorzeichen erhaltenen beträgt, während bei Amalgamen die Ladung nach dem Zusatz ein Mehrfaches der beim reinen Quecksilber erhaltenen ausmacht.

Ausschlaggebend für die Fähigkeit der Metalle, durch Zusatz zum Quecksilber die Ladung beim Sprudeleffekt umzukehren, ist ihre Stellung in der Spannungsreihe: Nur unedle Metalle kehren um, und zwar nach Maßgabe ihrer Lösungstension; edle tun es nicht. Es liegt nahe, zur Erklärung an die Mitwirkung einer Feuchtigkeitshaut zu denken, der gegenüber die Lösungstension der Metalle in Wirksamkeit tritt. Dabei aber müßten die edlen Metalle positiv, die unedlen negativ geladen zurückbleiben. Der Versuch ergibt das Umgekehrte.

Man kann aber die Tendenz der unedlen Metalle zur Abgabe von Elektronen in anderer Weise zur Deutung heranziehen: Das im Quecksilber gelöste unedle Metall, z. B. Natrium, gibt ein Elektron an das Quecksilber ab. Während nun von reinem Quecksilber die im Gleichgewichtszustand vorhandenen freien Elektronen fester gehalten werden als die entsprechenden positiv geladenen Quecksilberpartikel, so daß durchsprudelndes Gas nur positive Quecksilberpartikel fortführen kann, ist hier anzunehmen, daß die positiven Natriumionen so viel Quecksilber an sich binden, daß die großen $\overset{+}{\mathrm{Na}}(\mathrm{Hg})_n$-Komplexe weniger leicht vom durchperlenden Gas mitgeführt werden als die entsprechenden negativ geladenen Quecksilberpartikel. Der feine Staub also, welchen durchperlendes Gas aus sehr verdünnten Amalgamen unedler Metalle mitführt, müßte überwiegend aus reinem Quecksilber bestehen, während für die Amalgame edler Metalle das nicht anzunehmen ist.

Zusammenfassung: Alle untersuchten Gase, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Sauerstoff, Ammoniak, zeigen beim Durchsprudeln durch reinstes Quecksilber und verdünnte Amalgame das gleiche Verhalten:

Durch reines Quecksilber sprudelnd führen sie positive Ladung fort und lassen das Metall negativ geladen zurück.

Zusatz unedler Metalle (Natrium, Zink, Cadmium) bewirkt schon bei minimaler Konzentration Umkehr der Vorzeichen, Zusatz edler Metalle (Zinn, Kupfer, Silber, Gold) hat diese Wirkung nicht.

Göttingen, Photochem. Abt. d. Physikal.-chem. Inst., Juli 1922.

Wärmegleichgewicht im Strahlungsfeld bei Anwesenheit von Materie.

Von **S. N. Bose** in Ramna (Indien).

(Eingegangen am 7. Juli 1924.)

Die Wahrscheinlichkeit eines beliebigen Zustandes eines aus Strahlung und Molekeln bestehenden Systems wird berechnet, und es werden hieraus die Bedingungen für das statistische Gleichgewicht abgeleitet. Im Anschluß hieran werden neue Ausdrücke für die statistische Wahrscheinlichkeit der Elementarvorgänge vorgeschlagen, welche der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie entsprechen.

Debye[1]) hat gezeigt, daß das Plancksche Gesetz mit Hilfe der statistischen Mechanik abgeleitet werden kann. Seine Ableitung ist jedoch insofern nicht völlig unabhängig von der klassischen Elektrodynamik, als er Gebrauch macht von dem Begriff der Eigenschwingungen des Äthers und annimmt, daß hinsichtlich der Energie das Spektralgebiet zwischen ν und $\nu + d\nu$ ersetzt werden kann durch $\frac{8\pi\nu^2}{c^3} V d\nu$ Resonatoren, deren Energie nur Vielfache von $h\nu$ betragen kann. Man kann aber zeigen, daß die Ableitung so abgeändert werden kann, daß man überhaupt keine Anleihen bei der klassischen Theorie zu machen braucht. $\frac{8\pi\nu^2}{c^3} V d\nu$ kann gedeutet werden als die Anzahl Elementargebiete des sechsdimensionalen Phasenraumes für die Quanten. Die weitere Rechnung bleibt im wesentlichen dieselbe.

Einstein hat sich einer anderen Methode bedient. Er betrachtet die Wechselwirkung zwischen den materiellen Teilchen und dem Strahlungsfeld. Kennt man die Energieverteilung unter den materiellen Teilchen, so kann man das Gesetz der schwarzen Strahlung ermitteln aus der Bedingung der Stationarität dieser Verteilung beim Austausch von Energie zwischen Materie und Strahlung. Dieser Austausch ist weiterhin eine Folge gewisser Elementarprozesse. Eine geeignete Formulierung der Eigenschaften und Wahrscheinlichkeit des Elementarprozesses ermöglicht es, das Plancksche Gesetz abzuleiten, wenn man die Energieverteilung unter den Teilchen als gegeben ansieht. In seiner ersten Arbeit[2]) sind die materiellen Gebilde Bohrsche Atome, die nur einer diskreten Reihe stationärer Zustände fähig sind. Energieaustausch findet statt infolge von Emissions- und Absorptionsprozessen und gleichzeitigen Übergängen der Atome von

[1]) Debye, Ann. d. Phys. **33**, 1427, 1910.
[2]) Einstein, Phys. ZS. **18**, 121, 1917.

einem Zustand zu einem anderen. Er hat dargetan, daß das Plancksche Gesetz sich ergibt, wenn den Emissions- und Absorptionsprozessen gewisse Wahrscheinlichkeiten zugeschrieben werden. Neuerdings hat aber das Problem des thermischen Gleichgewichts zwischen dem Strahlungsfeld und freien Elektronen Wichtigkeit erlangt durch die Arbeiten von Debye [1]), Compton [2]) und anderen, die sich mit der Zerstreuung der Strahlung durch Elektronen befassen. Pauli [3]) hat dieses Problem in einer interessanten Arbeit diskutiert. Als Elementarprozeß betrachtet er die Streuung, durch die ein Quant, das in einer bestimmten Richtung fliegt und innerhalb eines bestimmten Spektralintervalls liegt, sich in ein anderes Quant eines anderen Spektralintervalls und von verschiedener Richtung verwandelt. Gleichzeitig ändert ein Elektron, das sich mit einer gewissen Geschwindigkeit in einer bestimmten Richtung bewegt, Größe und Richtung seiner Geschwindigkeit. Für alle diese Prozesse gilt das Erhaltungsgesetz von Impuls und Energie. Pauli hat gezeigt, daß, wenn die Wahrscheinlichkeit dieses Elementarprozesses $(A\varrho + B\varrho\varrho')dt$ ist, wo ϱ und ϱ' die Strahlungsdichten der Frequenzen ν und ν', A und B unabhängig von ϱ und ϱ', aber abhängig von der Art des betrachteten Stoßes sind, dieses Wahrscheinlichkeitsgesetz zum Planckschen Gesetz führt, falls für das Elektronengas das Maxwellsche Verteilungsgesetz gültig ist. Einstein und Ehrenfest haben das Paulische Ergebnis noch verallgemeinert [4]). Sie betrachten einen Prozeß, bei dem ein Molekül oder ein Elektron Quanten $h\nu_1$, $h\nu_2$ usw. absorbiert und gleichzeitig $h\nu_1'$, $h\nu_2'$, ... emittiert. Es wird angenommen, daß die emittierten und absorbierten Quanten bestimmte Richtungen haben. Zugleich ändert sich auch Größe und Richtung der Geschwindigkeit des betreffenden Moleküls. Energie und Impuls bleiben aber erhalten. Das Wahrscheinlichkeitsgesetz von Pauli wird folgendermaßen verallgemeinert:

$$dW_1 = \Pi b_1 \varrho_1 \Pi (a_1' + b_1' \varrho_1') dt,$$
$$dW_2 = \Pi (a_1 + b_1 \varrho_1) \Pi (b_1' \varrho_1') dt,$$

für den direkten und inversen Prozeß.

Er zeigt, daß Gleichgewicht vorhanden ist, wenn gewisse Beziehungen zwischen den Koeffizienten bestehen. Dies ist sowohl eine Verallgemeinerung seines früheren Gesetzes für Bohrsche Atome wie des Gesetzes von Pauli.

Das Problem des Wärmegleichgewichts in einem Strahlungsfeld in Anwesenheit von materiellen Gebilden kann aber nach den Methoden der

---

[1]) Debye, Phys. ZS. **24**, 161, 1923.
[2]) Compton, Phys. Rev. **21**, 483, 1923.
[3]) Pauli, ZS. f. Phys. **18**, 272, 1923.
[4]) Einstein und Ehrenfest, ZS. f. Phys. **19**, 301, 1923.

*

statistischen Mechanik behandelt werden, unabhängig von jeder besonderen Hypothese über den Mechanismus der Elementarprozesse, auf denen der Energieaustausch beruht. Wir gelangen so zu einer allgemeinen Beziehung, die gültig ist für alle speziellen Hypothesen über die Elementarprozesse und ihre Wahrscheinlichkeiten. Wenn es möglich ist, die thermodynamische Wahrscheinlichkeit für irgend eine spezielle Verteilung der Quanten im Strahlungsfeld und die Wahrscheinlichkeit für irgend eine willkürliche Verteilung der Energie unter den materiellen Teilchen niederzuschreiben, dann ist die thermodynamische Wahrscheinlichkeit des größeren Systems, das Materie und Strahlung umfaßt, einfach das Produkt der beiden Wahrscheinlichkeiten. Die Gleichgewichtsbedingung lautet einfach, daß die resultierende Wahrscheinlichkeit ein Maximum sein muß. Das Gleichgewichtsproblem kann somit in einer ganz anderen Weise betrachtet werden. Statt geeignete Hypothesen über Elementarprozesse, die das Plancksche Gesetz ergeben, aufzustellen, versuchen wir, die Relation abzuleiten, zu der alle Hypothesen führen müssen, wenn das Plancksche Gesetz für das Strahlungsfeld und das Maxwellsche Gesetz für die materiellen Teilchen gelten sollen. Die Beziehung, die wir suchen, ist offenbar äquivalent mit der zuvor aus der Bedingung, daß die thermodynamische Wahrscheinlichkeit für das größere System ein Maximum ist, abgeleiteten. Um das Problem in der angedeuteten Weise zu lösen, müssen wir den Ausdruck für die thermodynamische Wahrscheinlichkeit für die Strahlung und für die materiellen Teilchen haben.

Thermodynamische Wahrscheinlichkeit für das Strahlungsfeld. Sie wurde in einer früheren Arbeit [1]) abgeleitet. Wenn die Zahl der Quanten im Spektralbereich ν und $\nu + d\nu$ gleich $N_\nu d\nu$ ist, so ist sie:

$$W = \prod_\nu \frac{(A_\nu + N_\nu d\nu)!}{A_\nu!\, N_\nu d\nu!},$$

wo $A_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} V d\nu$ bedeutet. Es ist leicht zu sehen, daß dieses Wahrscheinlichkeitsgesetz zum Planckschen Gesetz führt, wenn wir die Bedingung aufstellen, daß W bei gegebener Energie ein Maximum sein muß.

Thermodynamische Wahrscheinlichkeit für materielle Teilchen. Man kann sie unschwer finden. Wir wollen unsere Voraussetzungen ein wenig verallgemeinern, um sowohl den Fall Bohrscher Atome mit diskreten Energieniveaus als auch den Fall der Verteilung der Translationsenergie bei materiellen Teilchen [2]) zu umfassen. Wir nehmen an, der Phasenraum sei in Elementargebiete geteilt. Zu jeder Elementar-

[1]) Der Verfasser, erscheint im Phil. Mag. Siehe auch Debye, Ann. d. Phys. **33**, 1427, 1910.

[2]) Bohr, ZS. f. Phys. **13**, 117, 1923.

zelle gehört eine bestimmte Zahl g, die die Wahrscheinlichkeit angibt, daß irgend ein Teilchen sich darin befindet. Die g sind im allgemeinen einander gleich, ausgenommen den Fall Bohrscher Atome. Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit irgend einer willkürlichen Verteilung n_1, n_2 usw. über die verschiedenen Zellen ist:

$$\frac{N!\, g_1^{n_1} g_2^{n_2} \ldots}{n_1!\, n_2!}.$$

Die Bedingung des Wahrscheinlichkeitsmaximums bei gegebener Gesamtenergie und Zahl der Teilchen ist:

$$n_r = C g_r e^{-\frac{E}{kT}}.$$

Jetzt sind wir in der Lage, die thermodynamische Wahrscheinlichkeit für das gesamte System zu berechnen. Sie ist offenbar:

$$W = \prod_s \frac{A_s + N_s!}{A_s!\, N_s!} \prod_T \frac{g_T^{n_T} N!}{n_T!},$$

wo

$$\sum N_s h \nu_s + \sum n_T E_T = E$$

und

$$\sum n_T = N.$$

Beim Gleichgewicht ist W ein Maximum, wobei die Gesamtenergie und die Zahl der Teilchen als gegeben anzusehen ist.

Wir betrachten den Elementarprozeß:

n_r verwandelt sich in $n_r - 1$ und n_s in $n_s + 1$; N_{ν_1}, N_{ν_2}, ... vermindert sich um 1 und $N_{\nu'_1}$, $N_{\nu'_2}$, ... wächst um 1.

Die Bedingung der Stationarität von W verlangt, daß W sich dabei nicht ändert.

Der betrachtete Elementarprozeß kann aufgefaßt werden als der Übergang eines Teilchens vom r-ten zum s-ten Zustand. Die Veränderung, die das Strahlungsfeld dabei erleidet, kann angesehen werden als das Ergebnis einer Zerstreuung nach einem Zusammenstoß.

Die gesuchte Bedingung lautet:

$$\frac{n_r}{g_r} \prod_\nu \frac{N_{\nu_r}}{N_{\nu_r} + A_{\nu_r}} = \frac{n_s}{g_s} \prod_{\nu'} \frac{N_{\nu'}}{N_{\nu'} + A_{\nu'}}, \tag{I}$$

wo

$$\sum h\nu' - \sum h\nu + E_s - E_r = 0.$$

Diese Gleichung ist offenbar äquivalent mit

$$\frac{n_r}{g_r} \prod \frac{b_1 \varrho_{\nu_1}}{a_1 + b_1 \varrho_\nu} = \frac{n_s}{g_s} \prod \frac{b'_1 \varrho'_\nu}{a'_1 + b'_1 \varrho'_\nu},$$

wo

$$\frac{a_1}{b_1} = 8\pi \frac{\nu^2}{c^3} h\nu, \quad \frac{a'_1}{b'_1} = 8\pi \frac{\nu'^2}{c^3} h\nu'.$$

Dies kann auch geschrieben werden:

$$n_r \Pi b_1 \varrho_{\nu_1} \Pi (a_1' + b_1' \varrho_\nu') = n_s \Pi b_1' \varrho_\nu' \Pi (a_1 + b_1 \varrho_\nu),$$

wenn

$$g_r = g_s.$$

Das ist die verallgemeinerte Gleichung, die für Elementarprozesse von der Art, wie sie Einstein und Ehrenfest[1]) betrachtet haben, gilt. Nach der hier gegebenen Ableitung ergibt sich die Beziehung als eine Folgerung aus der Bedingung, daß beim Gleichgewicht die Wahrscheinlichkeit ein Maximum sein muß. Wenn aber der Mechanismus des Elementarprozesses uns gestattet, die Gleichung direkt niederzuschreiben, führt die Substitution des Wertes für das Verhältnis $\frac{n_r}{n_s}$ zum Planckschen Gesetz.

Es ist jedoch klar, daß die Gleichung (I) fundamentaler ist als die transformierte Form von Einstein. Die nachfolgende Betrachtung wird zeigen, daß eine einfache Überlegung den Wert des Wahrscheinlichkeitskoeffizienten in der gewünschten Form liefert.

Der Fall des Bohrschen Atoms.

Das ist der Elementarprozeß, den Einstein[2]) in seiner früheren Arbeit betrachtet hat.

Die fundamentale Gleichung (I) reduziert sich hier auf

$$\frac{n_r}{g_r} \frac{N_\nu}{A_\nu + N_\nu} = \frac{n_s}{g_s}.$$

Einsteins ursprüngliche Gleichung lautet:

$$n_r b_1 \varrho_\nu dt = n_s (a_1' + b_1' \varrho_\nu) dt \tag{1}$$

oder

$$\varrho_\nu = \frac{a_1' n_s}{n_r b_1 - n_s b_1'}.$$

Nimmt man ferner an, daß

$$g_r b_1 = g_s b_1' \quad \text{und} \quad \frac{a_1'}{b_1'} = 8 \pi \frac{h \nu^3}{c^3},$$

so folgt das Plancksche Gesetz.

Um seine Gleichung (I) abzuleiten, nimmt er an, daß Atome von höheren Energieniveaus zu Zuständen niederer Energie auf zwei Wegen übergehen können:

1. Eine Art von spontanem Übergang, wie bei einem radioaktiven Prozeß, dessen Wahrscheinlichkeit unabhängig vom Zustand des Strahlungsfeldes ist.
2. Ein durch die charakteristische Strahlung induzierter Übergang, dessen Wahrscheinlichkeit vom Zustand des Feldes abhängt.

---

[1]) Einstein und Ehrenfest, a. a. O.
[2]) Einstein, Phys. ZS. 18, 121, 1917.

Der Übergang von einem niederen zu einem höheren Energieniveau erfolgt durch Absorption, deren Wahrscheinlichkeit vom Felde abhängt.

Weiterhin werden gewisse Beziehungen zwischen den Koeffizienten postuliert, damit das Plancksche Gesetz herauskommt. Diese Beziehungen können nicht auf einfache Weise begründet werden.

Das gleiche Problem kann auf die folgende Weise behandelt werden, bei der viele von den vorkommenden willkürlichen Annahmen beseitigt werden.

Wir setzen auch voraus, daß der Übergang von niederen zu höheren Niveaus stets durch Absorption von Quanten einer charakteristischen Frequenz erfolgt. A. Der Übergang von höheren zu niederen Niveaus ist eine Art von spontaner Änderung, dessen Wahrscheinlichkeit unabhängig vom Strahlungsfeld ist. Die zweite Hypothese von Einstein (negative Einstrahlung) ist nicht erforderlich. B. Wir wollen versuchen, den Wahrscheinlichkeitskoeffizienten für Übergang A zu berechnen.

Die Zahl der Elementargebiete, die den in Betracht kommenden Quanten entsprechen, ist A_ν. Die Gesamtzahl der vorhandenen Quanten ist $N_\nu d\nu$. Diese sind aber nicht gleichförmig über den Phasenraum verteilt. Sei p_0 die Zahl der leeren Zellen, p_1 die mit 1 Quant, p_2 die mit 2 Quanten usw. besetzten. Damit die Strahlung und das materielle Teilchen in Wechselwirkung treten können, muß es in dem Elementargebiet sein, das von einem Quant besetzt ist. Das besondere Elementargebiet, in dem sich das betrachtete Molekül befindet, wird, wenn wir es lange genug beobachten, alle möglichen Zustände durchlaufen: d. h. manchmal ist es leer, manchmal wird 1 Quant vorhanden sein, manchmal 2 usw. Die Dauer dieser Ereignisse wird schließlich proportional zu den Gleichgewichtswerten von $p_0, p_1, \ldots$ Wenn r Quanten und ein Teilchen zugleich vorhanden sind, dann gibt es entweder einen Energieaustausch oder gar nichts. Somit sind $r + 1$ verschiedene Ereignisse möglich, nämlich Energieaustausch von 1 Quant, 2 Quanten usw. oder kein Austausch.

Daher ist die Zahl der möglichen Fälle:

$$p_0 + 2p_1 + 3p_2 + \cdots = A_s + N_s d\nu_s = \sum (r+s) p_r.$$

Die Zahl der Fälle, in denen Wechselwirkung eintritt, ist:

$$p_1 + 2p_2 + \cdots = N_s d\nu_s = \sum r p_r.$$

Somit ist die Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung:

$$\frac{\sum r p_r}{\sum (r+1) p_r} = \frac{N_s d\nu_s}{A_s + N_s d\nu_s}.$$

Nun müssen wir die spezielle Art der Wechselwirkung in Rücksicht ziehen, d. h. die Absorption, die zu unterscheiden ist von Zerstreuung. Die Wahrscheinlichkeit hierfür sei β.

Die Wahrscheinlichkeit der Absorption ist:

$$\frac{\beta \sum r p_r}{\sum (r+1) p_r} = \beta \frac{N_\nu d\nu}{A_\nu + N_\nu d\nu}.$$

Der Wahrscheinlichkeitskoeffizient für einen Übergang vom Typus B ist offenbar irgend eine Konstante, die den Übergang von dem speziellen höheren Zustand zu dem speziellen niederen Zustand bestimmt. Diese Konstante sei α.

Die Gleichgewichtsbedingung kann dann geschrieben werden:

$$n_r \beta \frac{N_\nu d\nu}{A_\nu + N_\nu d\nu} = \alpha n_s,$$

was mit der fundamentalen Gleichung (I) übereinstimmt, wenn wir annehmen, daß

$$g_r \beta = g_s \alpha.$$

Es ist klar, daß die Substitution von $\frac{n_r}{n_s}$ zum Planckschen Gesetz führt.

Der Fall von Pauli.

Er ist einfach zu behandeln. Die Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung ist wie vorhin $\frac{\sum r p_r}{\sum (r+1) p_r}$. $\beta_{s'}^{s}$ sei der Wahrscheinlichkeitskoeffizient für Zerstreuung von ν_s in ν_s', falls eine Wechselwirkung statthat. Für die inverse Transformation seien die entsprechenden Koeffizienten $\frac{\sum r p_{r'}}{\sum (r+1) p_{r'}}$ und $\beta_{s}^{s'}$.

Beim Gleichgewicht ist also:

$$n_r \beta_{s'}^{s} \frac{N_s d\nu_s}{A_s + N_s d\nu_s} = n_s \beta_{s}^{s'} \frac{N_{s'} d\nu_{s'}}{A_{s'} + N_{s'} d\nu_{s'}}.$$

Nehmen wir ferner an, daß $\beta_{s'}^{s} = \beta_{s}^{s'}$, so erhalten wir die fundamentale Gleichung (I).

Der Fall von Einstein und Ehrenfest.

Die Wahrscheinlichkeit einer gleichzeitigen Wechselwirkung ist das Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten, also gleich:

$$\Pi \frac{N_s d\nu_s}{A_s + N_{s'} d\nu_s}.$$

Analog sei $\beta_{s_1' \; s_2'}^{s_1 \; s_2 \cdots}$ die Wahrscheinlichkeit für den speziellen Akt der Zerstreuung, und ein ähnlicher Ausdruck gelte für die inverse Streuung, woraus sich das Übrige leicht ergibt.

Bemerkungen. Aus unserer Rechnung geht hervor, daß die Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung eines Teilchens mit einem Quantum

in einem Strahlungsfeld $\frac{N_\nu d\nu}{A_\nu + N_\nu d\nu}$ nicht einfach proportional zur Zahl der vorhandenen Quanten ist, wie man auf den ersten Blick vermuten könnte. Es ist leicht zu sehen, daß diese Annahme zum Wienschen Gesetz führen würde, wie Pauli erkannt hat [1]). Pauli sah sich deshalb genötigt, eine andere Form für den Wahrscheinlichkeitskoeffizienten anzunehmen. Die von Pauli angenommene und von Einstein und Ehrenfest verallgemeinerte Form erscheint aber als ganz willkürliche Hypothese, da man sich kein einfaches Bild von dem Zustandekommen eines solchen Ausdrucks machen kann. Die andere hier vorgeschlagene Form ist ziemlich einfach und kann auf Grund elementarer Überlegungen gerechtfertigt werden. Es wird auch die Notwendigkeit vermieden, Relationen zwischen den Koeffizienten selbst annehmen zu müssen. Bei der Ableitung des Wahrscheinlichkeitskoeffizienten für die Wechselwirkung (oder Kopplung, wie Bohr sagt) wurde angenommen, daß selbst bei einem Zusammenstoß der Fall, daß keine Wechselwirkung eintritt, gerade so wahrscheinlich ist, wie der Fall irgend einer speziellen Kopplung. Diese Annahme ist ein fundamentaler Punkt in der hier gegebenen Ableitung. Nach der klassischen Theorie würde man erwarten, daß irgend eine Wechselwirkung eintritt, wenn ein Quant mit einem materiellen Teilchen zusammentrifft. Es handelt sich also um eine prinzipielle Abweichung von der klassischen Theorie. Diese Hypothese ist aber (wie mir scheint) ganz ähnlich wie die Hypothese, die man gewöhnlich über die Stabilität der stationären Zustände macht. Die klassische Theorie ließe uns erwarten, daß keine stationären Zustände möglich sind, und daß stets Wechselwirkung oder Kopplung (Bohr) zwischen Äther und erregtem Atom und damit verbundene Strahlung vorhanden ist. Auf der anderen Seite müssen wir, um die spektrale Emission zu erklären, den Fall als möglich annehmen, daß keine Wechselwirkung (Emission) eintritt. So kommen wir dazu, wegen der Persistenz der stationären Zustände jedem beliebigen stationären Zustand einen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten oder eine mittlere Lebensdauer zuzuschreiben.

Die oben benutzte Hypothese, daß auch bei einem Zusammenstoß keine Wechselwirkung eintreten kann, ist ganz analog der Annahme der Stabilität der stationären Zustände, die so grundlegend für die Bohrsche Theorie der Linienemission ist, und kann auf die gleiche Ursache zurückgeführt werden: Die den materiellen Teilchen innewohnende Wahrscheinlichkeit der Persistenz ihrer stationären Zustände. In diesem Zusammenhang ist es interessant, zu bemerken, daß wir beim analogen Fall des

[1]) Pauli, ZS. f. Phys., a. a. O.

Zusammenstoßes eines Elektrons und eines Atoms experimentell Fälle nachweisen können, wo bei Zusammenstößen das Elektron durch das Atom hindurchgeht, ohne die intraatomare Bewegung oder seine eigene zu verändern.

Die Beziehung $g_r \beta = g_s \alpha$.

Die Koeffizienten, oder wie Bohr[1]) sie nennt, Gewichte g werden eingeführt, wenn das Valenzelektron im Atom eine entartete bedingt periodische Bewegung ausführt. Diese numerischen Koeffizienten geben nach Bohr einfach an, auf wieviel verschiedene Weisen man von einer benachbarten nichtentarteten Bewegung zu der speziellen entarteten Bewegung als Grenzfall gelangen kann. Nehmen wir diese Koeffizienten einfach als proportional zur Zahl der Übergangsmöglichkeiten von einem bestimmten zu dem betrachteten Zustand an, so ist die obige Beziehung fast selbstverständlich. Es gibt g_s Wege, auf denen ein Übergang von irgend einem r-ten zu dem betrachteten s-ten Zustand durch Absorption möglich ist. Analog gibt es g_r Übergänge zu niederen Zuständen infolge von Emission. Der Wahrscheinlichkeitskoeffizient β hat dann den Faktor g_s, der Wahrscheinlichkeitskoeffizient der Emission den Faktor g_r. Wenn wir ferner annehmen, daß die Wahrscheinlichkeit einer Transformation durch Strahlung auf einem bestimmten Wege die gleiche ist wie der Wahrscheinlichkeitskoeffizient der Emission, wenn das Atom in bestimmter Weise zu niederen Zuständen übergeht, so ergibt sich sofort die fragliche Relation[2]).

Manindra, Physikal. Laboratorium Dacca-Universität, 14. Juni 1924.

Ich halte Boses Hypothese über die Wahrscheinlichkeit der Strahlungselementarvorgänge aus folgenden Gründen für nicht zutreffend.

Für das statistische Gleichgewicht zwischen einem Bohrschen Zustande zu einem anderen gilt, wie Bose dargelegt hat, die Beziehung

$$\frac{n_r}{g_r} \frac{N_\nu}{A_\nu + N_\nu} = \frac{n_s}{g_s}.$$

Daraus folgt, daß die Wahrscheinlichkeiten für die Übergänge $r \rightarrow s$ und $s \rightarrow r$ der linken bzw. rechten Seite dieser Gleichung proportional sein müssen. Die Übergangswahrscheinlichkeiten für ein Molekül müssen sich

---

[1]) Bohr, ZS. f. Phys., a. a. O.

[2]) Vgl. in diesem Zusammenhang P. Hertz, Repert. d. Phys., statistische Mechanik, 1. Bd., Teil 2, S. 549.

also (wenn wir der Einfachheit halber die statistischen Gewichte beider Zustände gleich 1 setzen) wie $\frac{N_\nu}{A_\nu + N_\nu} : 1$ verhalten. Mehr kann aus der Kenntnis des thermodynamischen Gleichgewichts nicht entnommen werden. Nach der von mir aufgestellten Hypothese sollen diese Wahrscheinlichkeiten N_ν (d. h. der Strahlungsdichte) bzw. $A_\nu + N_\nu$ proportional sein, nach der Hypothese Boses $\frac{N_\nu}{A_\nu + N_\nu}$ bzw. 1.

Nach der letzteren Hypothese kann die äußere Strahlung wohl einen Übergang vom Zustande Z_r kleinerer Energie nach dem Zustande Z_s größerer Energie bewirken, nicht aber umgekehrt einen Übergang von Z_s nach Z_r. Dies widerspricht aber dem mit Recht allgemein anerkannten Grundsatz, daß die klassische Theorie einen Grenzfall der Quantentheorie darstellen müsse. Nach letzterer kann nämlich ein Strahlungsfeld auf einen Resonator sowohl positive als auch negative Energie übertragen (je nach der Phase), und zwar beides gleich wahrscheinlich. Die Wahrscheinlichkeiten beider Übergänge müssen also von der Strahlungsdichte, d. h. von N_ν abhängen, im Gegensatz zu Boses Hypothese. Inwiefern die Quantentheorie die klassische zum Grenzfall hat, hat Planck in der letzten Auflage seines Buches über Strahlungstheorie ausführlich erörtert.

Zweitens müßte nach Boses Hypothese ein kalter Körper ein von der Strahlungsdichte abhängiges (mit ihr abnehmendes) Absorptionsvermögen besitzen. Die Körper sollten in kaltem Zustande „nicht-Wiensche" Strahlung schwächer absorbieren als weniger intensive aus dem Gültigkeitsbereich der Wienschen Strahlungsformel. Dies wäre bei ultraroter Strahlung heißer Lichtquellen gewiß schon entdeckt worden, wenn es sich so verhielte.

A. Einstein.

Über die Entwicklung des Drehkristallverfahrens.

Bemerkung zu der Arbeit von Polanyi, Schiebold und Weissenberg[1]).

Von **Karl Becker** in Berlin.

(Eingegangen am 16. Mai 1924.)

In Fußnote 1, S. 337 der oben zitierten Arbeit, befassen sich die Verfasser mit meiner Anmerkung in der ZS. f. Phys. **17**, 352, 1923, indem sie von „Andeutungen" meinerseits sprechen, welche nicht den Tatsachen entsprechen sollen. Dies zwingt mich zu folgender Stellungnahme:

1. Ich hatte in dieser Anmerkung festgestellt, daß die experimentellen Anfänge dieser Methode auf Seemann und Schiebold zurückgehen. In der obengenannten Publikation von Polanyi, Schiebold und Weissenberg[1]) wird bestätigt, daß diese Methode seit 1919 im Leipziger Mineralogischen Institut Verwendung findet[2]), während sie im Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie von Polanyi und Weissenberg erst 1922 angewendet wurde. Ein sachlicher Meinungsunterschied, wer diese Methode zu Strukturbestimmungen zuerst anwandte, besteht demgegenüber zwischen mir und den drei Herren nicht mehr.

2. Nicht genügend hervorgehoben erscheint mir jedoch, daß Seemann[3]) 1919 in seiner Arbeit „Vollständige Spektraldiagramme von

---

[1]) Polanyi, Schiebold und Weissenberg, ZS. f. Phys. **23**, 337, 1924.

[2]) Anmerkung der Redaktion: Diese Bestätigung ist bereits in einer Arbeit der Herren Polanyi und Weissenberg, ZS. f. Phys. **10**, 45, Anm. 1, 1922, enthalten. Dort heißt es: „H. Seemann hat dann im Jahre 1919 (Phys. ZS. **20**, 55 und 169) eine vom Drehverfahren wesentlich abweichende experimentelle Methode veröffentlicht, um »vollständige Spektraldiagramme« zu erhalten; diese sind mit Drehdiagrammen wesentlich identisch und es finden sich Andeutungen, wie aus solchen Diagrammen eine Bestimmung der Kristallstruktur durchgeführt werden könnte. Das Schieboldsche Drehverfahren kennzeichnet F. Rinne in einem kurzen Abschnitt seines Buches »Einführung in die kristallographische Formenlehre u. elem. Anl. zu kristalloopt. sowie röntgenogr. Untersuchungen«, Leipzig 1919, als eine Kombination des Laueschen und Braggschen Verfahrens. Gleichzeitig mit dem Aufsatz von M. Polanyi, Die Naturwissenschaften **9**, 337, 1921 sind in den Röntgenogr. Feinbaustudien, Abh. d. math.-phys. Klasse d. sächs. Ak. d. Wiss. **38**, 3, 1921 Arbeiten veröffentlicht, welche unter Leitung von F. Rinne und E. Schiebold das Schieboldsche Drehverfahren in Kombination mit Laue-Diagrammen zur Kristallbestimmung benutzen. Nähere Angaben über die Methode fehlen dort."

[3]) Seemann, Phys. ZS. **20**, 169, 1919.

Kristallen“ die Anwendbarkeit des Drehkristallverfahrens für Strukturanalysen klarlegte und einen Weg wies, aus einer Anzahl Reflexionsmaximis des „vollständigen Spektraldiagramms“ die Kristallstruktur zu bestimmen, wenn die Drehachse mit einer kristallographisch ausgezeichneten Richtung zusammenfällt. (Vgl. dazu Formel 6 und 7 S. 170.)

Diese Ableitung ist mit den später von verschiedenen anderen Seiten gegebenen nicht ohne weiteres zu vergleichen, da insofern etwas verschiedene experimentelle Bedingungen zugrunde liegen, als bei Seemann während der Drehung Kristall und Platte starr verbunden sind, während bei Schiebold und zwei Jahre später bei Polanyi der Kristall bei feststehender Platte gedreht wird.

3. Der Vollständigkeit halber soll noch erwähnt sein, daß außer den auf anderem Wege abgeleiteten Auswertungsmethoden des „vollständigen Spektraldiagramms“ von Schiebold, Polanyi und Weissenberg neuerdings noch weitere Ableitungen von Arkel[1]) und von Ewald[2]) gegeben wurden.

4. Meine Bemerkung in der ZS. f. Phys. **17**, 352, 1923 bestand also zu Recht.

---

[1]) Arkel, Physica **3**, 67, 1923.
[2]) Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, S. 270, 1924.

Autorenregister.